

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

22.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年10月23日
Date of Application:

出願番号 特願 2002-308048
Application Number: [JP 2002-308048]
[ST. 10/C]:

出願人 東レ株式会社
Applicant(s):

RECEIVED
12 DEC 2003
WIPO PCT

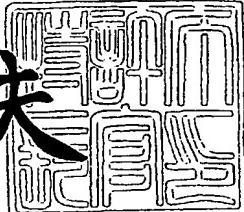
PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 61A27490-A

【提出日】 平成14年10月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D01F 6/00

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島工場内

【氏名】 越智 隆志

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島工場内

【氏名】 木代 明

【特許出願人】

【識別番号】 000003159

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【代表者】 榊原 定征

【電話番号】 077-533-8172

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005186

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】 ナノファイバー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 数平均による単糸纖度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d tex であり、纖度比率の 60 %以上が単糸纖度 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d tex の範囲であり、かつ長纖維および／または紡績糸形状となっているナノファイバー集合体。

【請求項 2】 数平均による単糸纖度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d tex であり、纖度比率の 60 %以上が単糸纖度 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d tex の範囲である重縮合系ポリマーからなるナノファイバー集合体。

【請求項 3】 繊度比率で 50 %以上のナノファイバーが单糸直径差で 30 nm の幅に入る請求項 1 または 2 記載のナノファイバー集合体。

【請求項 4】 融点が 165 °C 以上である請求項 1～3 のうちいずれか 1 項記載のナノファイバー集合体。

【請求項 5】 ポリエステルあるいはポリアミドあるいはポリオレフィンを少なくとも一部に含む請求項 1～4 のうちいずれか 1 項記載のナノファイバー集合体。

【請求項 6】 強度が 1 cN / d tex 以上である請求項 1～5 のうちいずれか 1 項記載のナノファイバー集合体。

【請求項 7】 吸湿率が 4 %以上である請求項 1～6 のうちいずれか 1 項記載のナノファイバー集合体。

【請求項 8】 糸長手方向の吸水膨潤率が 5 %以上である請求項 1～7 のうちいずれか 1 項記載のナノファイバー集合体。

【請求項 9】 請求項 1～8 記載のナノファイバーを少なくとも一部に有する纖維製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、従来には無かった単糸纖度ばらつきの小さなナノファイバー集合体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリエチレンテレフタレート（P E T）やポリブチレンテレフタレート（P B T）に代表されるポリエステルやナイロン6（N 6）やナイロン66（N 66）に代表されるポリアミドといった重縮合系ポリマーは適度な力学特性と耐熱性を有するため、従来から衣料用途や産業資材用途の繊維に好適に用いられてきた。一方、ポリエチレン（P E）やポリプロピレン（P P）に代表される付加重合系ポリマーは適度な力学特性や耐薬品性、軽さを有するため、主として産業資材用途の繊維に好適に用いられてきた。

【0003】

特にポリエステル繊維やポリアミド繊維は衣料用途に用いられてきたこともあり、ポリマー改質だけでなく、繊維の断面形状や極細糸による性能向上の検討も活発に行われてきた。このような検討の一つとして、海島複合紡糸を利用したポリエステルの超極細糸が生み出され、スエード調の人工皮革という大型新製品に結実していった。また、この超極細糸を一般衣料に適用し、通常の繊維では絶対に得られないピーチタッチの優れた風合いの衣料にも展開されている。さらに、衣料用途のみならず、ワピングクロスといった生活資材や産業資材用途にも展開され、超極細繊維は現在の合成繊維の世界で確固たる地位を築いている。特に最近では、特開2001-1252号公報や特開2002-224945号公報に記載のようにコンピューターのハードディスク用の表面研磨布や、特開2002-102332号公報や特開2002-172163号公報に記載のように細胞吸着材のようなメディカル材料にまで応用が拡がっている。

【0004】

このため、さらにレベルの高い人工皮革や高質感衣料を得るために、より細い繊維が望まれていた。また、IT産業の隆盛を支えるためハードディスクの大容量化が推進されているが、このためにはさらにハードディスクの記録密度を上げることが必須であり、そのためには、現在平均表面粗さが1 nm以上であるハードディスク表面をさらに平滑化することが必要である（目標は平均表面粗さ0.5 nm以下）。このため、ハードディスク表面を磨くための研磨布に用いる繊維をさらに極細化したナノファイバーが望まれていた。

【0005】

しかしながら、現在の海島複合紡糸技術では単糸纖度は0.04 d t e x（直径 $2 \mu\text{m}$ 相当）が限界であり、ナノファイバーに対するニーズに充分応えられるレベルではなかった。また、ポリマーブレンド纖維により超極細糸を得る方法もある（特許文献1、2）が、ここで得られる単糸纖度も最も細くとも0.001 d t e x（直径 $0.4 \mu\text{m}$ 相当）であり、やはりナノファイバーに対するニーズに充分応えられるレベルではなかった。しかも、ここで得られる超極細糸の単糸纖度はポリマーブレンド纖維中の島ポリマーの分散状態で決定されるが、該公報で用いられているポリマーブレンド系では島ポリマーの分散が不十分であるため、得られる超極細糸の単糸纖度ばらつきが大きく、製品の性能が太い単糸群で決定され超極細糸のメリットが十分發揮されないばかりか、品質安定性等にも問題があった。さらに、前述のハードディスク用の表面研磨布に用いた場合、纖度ばらつきが大きいことに起因し、砥粒を研磨布に均一保持することができず、結果的にハードディスク表面の平滑性がかえって低下する問題もあった。

【0006】

ところで、纖維を極細化する技術として近年脚光を浴びているものにエレクトロスピニングという技術がある。これは、ポリマーを電解質溶液に溶解し、口金から押し出すのであるが、その際、ポリマー溶液に高電圧を印加し、その静電反発作用でポリマー溶液を無理矢理ひきちぎって極細化する技術である。この技術を用いると、単糸纖度は 10^{-5} d t e x オーダー（単糸直径で数十nm相当）と従来のポリマーブレンド技術によるものに比べ、纖度で $1/100$ 以下、直径で $1/10$ 以下にすることができる場合もある。しかしながら、ここで扱えるポリマーは電解質溶液にできるものに限定され、汎用ポリマーであるポリエステルやポリアミド、ポリオレフィンといった熱可塑性ポリマーはエレクトロスピニングすることが困難であった。一部、熱可塑性ポリマーの溶融体をエレクトロスピニングする検討もされているが、ポリマー自体の導電性がほとんど無いため、ポリマーに十分電荷を印加できること、また溶融体の粘度が高くポリマーがひきちぎられにくいことから、得られる纖維の単糸纖度は 10^{-2} d t e x レベルであり、従来の海島複合紡糸技術さえも超えることができていないのが現状である。し

かも従来公知のエレクトロスピニングを行うと、超極細糸部分である“string”はポリマー溜まり部分である“bead”（直径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 程度）により連結されており（非特許文献1）、超極細糸集合体として見た時に、大きな単糸織度ばらつきがあり、製品の性能は太い単糸群で決定されるため、超極細糸のメリットが十分発揮されないばかりか、製品の品質安定性等にも問題があった。さらに、前述のハードディスク用の表面研磨布に用いた場合、織度ばらつきが大きいことに起因し、砥粒を均一坦持することができず、結果的にハードディスク表面の平滑性がかえって低下する問題もあるのである。また、エレクトロスピニングで得られる繊維・繊維製品の形状は不織布に限定され、応用展開に大きな制約があった。

【0007】

ところで、ナノファイバーを得る特殊な方法として、メソポーラスシリカに重合触媒を坦持しておき、そこでPEの重合を行うことで直径が $30\sim50\text{ nm}$ （ $5\times10^{-6}\sim2\times10^{-5}\text{ dtex}$ 相当）のPEナノファイバーを得る方法がある（非特許文献2）。しかし、この方法ではナノファイバーの綿状塊しか得られておらず、そこから繊維を引き出すことは不可能である。また、扱えるポリマーもPEのような付加重合系ポリマーのみであり、ポリエステルやポリアミドといった重縮合系ポリマーは重合過程で脱水が必要であるため、原理上扱うことは困難である。このため、この方法で得られるナノファイバーには応用展開に大きな制約があった。

【0008】

以上説明したように、繊維・繊維製品形状やポリマーに制約が無く、広く応用展開可能な単糸織度ばらつきの小さなナノファイバーが求められていた。

【0009】

【特許文献1】

特開平3-113082号公報（1～5ページ）

【0010】

【特許文献2】

特開平6-272114号公報（1～7ページ）

【0011】

【非特許文献1】

Polymer, vol.40, 4585(1999).

【0012】**【非特許文献2】**

Science, vol.285, 2113(1999).

【0013】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、纖維・纖維製品形状やポリマーに制約が無く、広く応用展開可能な单糸纖度ばらつきの小さなナノファイバーを提供するものである。

【0014】**【課題を解決するための手段】**

上記目的は、数平均による单糸纖度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d tex であり、纖度比率の60%以上が单糸纖度 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d tex の範囲であり、かつ長纖維および／または紡績糸形状となっているナノファイバー集合体あるいは数平均による单糸纖度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d tex であり、纖度比率の60%以上が单糸纖度 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d tex の範囲である重縮合系ポリマーからなるナノファイバー集合体により達成される。

【0015】**【発明の実施の形態】**

本発明でいうポリマーとはポリエステルやポリアミド、またポリオレフィンに代表される熱可塑性ポリマーやフェノール樹脂等のような熱硬化性ポリマー、DNAのような生体ポリマーのことを言うが、熱可塑性ポリマーが成形性の点から好ましい。中でもポリエステルやポリアミドに代表される重縮合系ポリマーは融点が高く、ものが多く、より好ましい。ポリマーの融点は165℃以上であるとナノファイバーの耐熱性が良好であり好ましい。例えば、ポリ乳酸（PLA）は170℃、PETは255℃、N6は220℃である。また、ポリマーには粒子、難燃剤、帯電防止剤等の添加物を含有させていても良い。またポリマーの性質を損なわない範囲で他の成分が共重合されていても良い。

【0016】

本発明で言うナノファイバーとは、単糸直径が1～250 nmの纖維を言うものであり、それが集合したものをナノファイバー集合体と言う。そして、本発明では、このナノファイバー集合体中の単糸纖度の平均値およびばらつきが重要である。これは、ナノファイバー集合体の横断面を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察し、同一横断面内で無作為抽出した300本以上の単糸直径を測定するが、これを少なくとも5カ所以上で行い、合計1500本以上の単糸直径を測定することで求めることができる。これらの測定位置は、ナノファイバー集合体から得られる纖維製品の均一性を保証する観点から、ナノファイバー集合体長として互いに10m以上離して行うことが好ましい。

【0017】

ここで、単糸纖度の平均値は以下のようにして求める。すなわち、測定した単糸直径から纖度を計算し、その単純な平均値を求める。これを「数平均による単糸纖度」と本発明では呼ぶ。本発明では、数平均による単糸纖度は $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ dtex（単糸直径で1～100 nm相当）であることが重要である。これは、従来の海島複合紡糸による超極細糸に比べ $1/100 \sim 1/100000$ という細さであり、従来の超極細糸とは全く異なる質感を持った衣料用布帛や従来よりもはるかにハードディスクの平滑性を向上し得る研磨布を得ることができるのである。数平均による単糸纖度は好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 6 \times 10^{-5}$ dtex（単糸直径で40～80 nm相当）である。

【0018】

また、ナノファイバーの単糸纖度ばらつきは、以下のようにして評価する。すなわち、ナノファイバーそれぞれの単糸纖度を d_{ti} としその総和を総纖度（ $d_{t1} + d_{t2} + \dots + d_{tn}$ ）とする。また、同じ単糸纖度を持つナノファイバーの頻度（個数）を数え、その積を総纖度で割ったものをその単糸纖度の纖度比率とする。これは全体（ナノファイバー集合体）に対する各単糸纖度成分の重量分率（体積分率）に相当し、これが大きい単糸纖度成分がナノファイバー集合体の性質に対する寄与が大きいことになる。本発明では、纖度比率の60%以上が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ dtex（単糸直径で1～100 nm相当）の範囲にあることが重要である。すなわち、 1×10^{-4} dtex（単糸直径で100 nm相当）

より大きいナノファイバーの存在がゼロに近いことを意味するものである。これにより、ナノファイバーの機能を充分発揮することができ、また製品の品質安定性も良好とすることができる、さらに、前述のハードディスク用の表面研磨布に用いた場合、織度ばらつきが小さいため、ナノファイバーでも砥粒を均一保持することが可能となり、結果的にハードディスク表面の平滑性を飛躍的に向上することができる。好ましくは、織度比率の60%以上が $1 \times 10^{-7} \sim 6 \times 10^{-5}$ dex（単糸直径で1~80nm相当）の範囲である。より好ましくは、織度比率の75%以上が $1 \times 10^{-7} \sim 6 \times 10^{-5}$ dex（単糸直径で1~80nm相当）の範囲である。

【0019】

また、織度ばらつきのもう一つの指標が単糸直径差が30nmの幅に入る単糸の織度比率であるが、これは、中心織度付近へのばらつきの集中度を意味しており、この織度比率が高いほどばらつきが小さいことを意味している。本発明では、単糸直径差が30nmの幅に入る単糸の織度比率が50%以上であることが好ましい。より好ましくは70%以上である。

【0020】

また、本発明ではナノファイバー集合体は長纖維および/または紡績糸形状となっていることが好ましい。ここで、長纖維および/または紡績糸形状とは以下の状態を言うものである。すなわち、ナノファイバー同士が1次元で配向した集合体が有限の長さで連続している状態を言うものである。これに対して、エレクトロスピニングで得られる不織布ではナノファイバーは全く配向していない2次元集合体である点で、全く異なる形態である。本発明は、1次元に配向したナノファイバー集合体であるり、この点が非常に新規なものである。本発明の長纖維および/または紡績糸形状のナノファイバー集合体の長さは通常の長纖維や紡績糸同様に数m以上であると好ましい。これにより、織物、編物はもとより短纖維や不織布、熱圧縮成形体等様々な纖維製品とすることができる。これにより、織物、編物はもとより短纖維や不織布、熱圧縮成形体等様々な纖維製品とすることができる。

【0021】

また、本発明のナノファイバー集合体は単糸直径が従来の超極細糸の1/10~1/100以下であるため、比表面積が飛躍的に大きくなるという特徴があ

る。このため、通常の超極細糸程度では見られなかったナノファイバー特有の性質を示す。

【0022】

例えば、吸着特性の大幅な向上が挙げられる。実際に、水蒸気の吸着、すなわち吸湿性能を本発明のポリアミドナノファイバー集合体と通常のポリアミド超極細糸で比較してみると、通常のポリアミド超極細糸では吸湿率が2%程度なのに比べ本発明のポリアミドナノファイバー集合体では吸湿率が6%に達する場合もあった。吸湿性能は衣料用途では快適性の点から非常に重要な特性であり、本発明では4%以上とすることが好ましい。

【0023】

さらに、本発明のナノファイバー集合体では、ナノファイバー同士に多数の数nm～100nm程度の隙間が生まれるため、超多孔性材料のような特異的な性質を示す場合もある。

【0024】

例えば、通常のポリアミド超極細糸では吸水による糸長手方向の膨潤率が3%程度なのに比べ本発明のポリアミドナノファイバー集合体では膨潤率が7%に達する場合もある。しかもこの吸水膨潤は乾燥すると元の長さに戻るため、可逆的な寸法変化である。この可逆的な吸水／乾燥による糸長手方向の膨潤は布帛のソイルリリース性の観点からは重要な特性であり、本発明では5%以上とすることが好ましい。ここで、ソイルリリース性とは、洗濯によって汚れが落ちやすい性質のことを言う。これは上述したように、吸水することによりナノファイバー集合体が糸長手方向に吸水膨潤し織物や編物中の纖維間空隙（織目、編目）を拡げるため、纖維間に付着した汚れが容易に除去できるためである。

【0025】

なお、本発明のナノファイバー集合体を衣料用途に用いると、絹のようなきしみ感やレーヨンのようなドライ感のある優れた風合いの纖維製品を得ることができる。さらに、バギング等により、ナノファイバー集合体からナノファイバーを開纖させることにより、従来では考えられなかった超ピーチ感や人肌のようなしっとりとしたタッチの優れた風合いの纖維製品を得ることもできる。

【0026】

本発明のナノファイバー集合体の製造方法は特に限定されるものではないが、例えば以下のような方法を採用することができる。

【0027】

すなわち、2種類以上の溶剤に対する溶解性の異なるポリマーをアロイ化したポリマーアロイ溶融体となし、これを紡糸した後、冷却固化して纖維化する。そして必要に応じて延伸・熱処理を施しポリマーアロイ纖維を得る。そして、易溶解性ポリマーを溶剤で除去することにより本発明のナノファイバー集合体を得ることができる。

【0028】

ここで、ナノファイバー集合体の前駆体であるポリマーアロイ纖維中で易溶解性ポリマーが海（マトリックス）、難溶解性ポリマーが島（ドメイン）となし、その島サイズを制御することが重要である。ここで、島サイズは、ポリマーアロイ纖維の横断面を透過型電子顕微鏡（TEM）観察し、直径換算で評価したものである。前駆体中の島サイズによりナノファイバーの直径がほぼ決定されるため、島サイズの分布は本発明のナノファイバーの直径分布に準じて設計される。このため、アロイ化するポリマーの混練が非常に重要であり、本発明では混練押出機や静止混練器等によって高混練することが好ましい。なお、単純なチップブレンド（特許文献2）では混練が不足するため、本発明のような数十nmサイズで島を分散させることは困難である。

【0029】

具体的に混練を行う際の目安としては、組み合わせるポリマーにもよるが、混練押出機を用いる場合は、2軸押出混練機を用いることが好ましく、静止混練器を用いる場合は、その分割数は100万以上とすることが好ましい。

【0030】

また、島を数十nmサイズで超微分散させるには、ポリマーの組み合わせも重要である。

【0031】

島ドメイン（ナノファイバー断面）を円形に近づけるためには、島ポリマーと

海ポリマーは非相溶であることが好ましい。しかしながら、単なる非相溶ポリマーの組み合わせでは島ポリマーが充分超微分散化し難い。このため、組み合わせるポリマーの相溶性を最適化することが好ましいが、このための指標の一つが溶解度パラメータ（S P 値）である。S P 値とは（蒸発エネルギー／モル容積） $1/2$ で定義される物質の凝集力を反映するパラメータであり、S P 値が近い物同士では相溶性が良いポリマーアロイが得られる可能性がある。S P 値は種々のポリマーで知られているが、例えば「プラスチック・データブック」旭化成アミダス株式会社／プラスチック編集部共編、189ページ等に記載されている。2つのポリマーのS P 値の差が $1 \sim 9$ (MJ/m^3) $1/2$ であると、非相溶化による島ドメインの円形化と超微分散化が両立させやすく好ましい。例えばN 6とP E TはS P 値の差が 6 (MJ/m^3) $1/2$ 程度であり好ましい例であるが、N 6とP EはS P 値の差が 11 (MJ/m^3) $1/2$ 程度であり好ましくない例として挙げられる。

【0032】

ポリマー同士の融点差が 20°C 以下であると、特に押出混練機を用いた混練の際、押出混練機中の融解状況に差を生じにくいため高効率混練しやすく、好ましい。また、熱分解や熱劣化し易いポリマーを1成分に用いる際は、混練や紡糸温度を低く抑える必要があるが、これにも有利となるのである。ここで、非晶性ポリマーの場合は融点が存在しないためビカット軟化温度でこれに代える。

【0033】

さらに、溶融粘度も重要であり、島を形成するポリマーの方を低く設定すると剪断力による島ポリマーの変形が起こりやすいため、島ポリマーの微分散化が進みやすくナノファイバー化の観点からは好ましい。ただし、島ポリマーを過度に低粘度にすると海化しやすくなり、纖維全体に対するブレンド比を高くできないため、島ポリマー粘度は海ポリマー粘度の $1/10$ 以上とすることが好ましい。

【0034】

ポリマーアロイ中では、島ポリマーと海ポリマーが非相溶であるため、島ポリマー同士は凝集した方が熱力学的に安定である。しかし、島ポリマーを無理に超

微分散化するために、このポリマーアロイでは通常の分散径の大きいポリマーブレンドに比べ、非常に不安定なポリマー界面が多くなっている。このため、このポリマーアロイを単純に紡糸すると、不安定なポリマー界面が多いため、口金からポリマーを吐出した直後に大きくポリマー流が膨らむ「バラス現象」が発生したり、ポリマーアロイ表面の不安定化による曳糸性不良が発生し、糸の太細斑が過大となるばかりか、紡糸そのものが不能となる場合がある（超微分散ポリマーアロイの負の効果）。このような問題を回避するため、口金から吐出する際の、口金孔壁とポリマーとの間の剪断応力を低くすることが好ましい。ここで、口金孔壁とポリマーとの間の剪断応力はハーゲンポワズユの式（剪断応力 $(d y n e / cm^2) = R \times P / 2L$ ）から計算する。ここで R : 口金吐出孔の半径 (cm)、 P : 口金吐出孔での圧力損失 ($d y n e / cm^2$)、 L : 口金吐出孔長 (cm) である。また $P = (8 L \eta Q / \pi R^4)$ であり、 η : ポリマー粘度 (poise)、 Q : 吐出量 (cm^3/sec)、 π : 円周率である。例えば、通常のポリエチレンの溶融紡糸では口金孔壁とポリマーとの間の剪断応力は $1 \times 10^6 d y n e / cm^2$ 以上であるが、本発明のようなポリマーアロイを溶融紡糸する際は $3 \times 10^5 d y n e / cm^2$ 以下とすることが好ましい。このためには、口金孔径は大きく、口金孔長は短くする傾向であるが、過度にこれを行うと口金孔でのポリマーの計量性が低下し、纖度斑や紡糸性悪化が発生してしまうため、吐出孔より上部にポリマー計量部を有する口金を用いることが好ましい。ポリマー計量部は、具体的には孔径を吐出孔より絞った部位とすることが好ましい。

【0035】

また、溶融紡糸での曳糸性や紡糸安定性を十分確保する観点から、口金面温度は海ボリマーの融点から $25^\circ C$ 以上とすることが好ましい。

【0036】

上記したように、本発明で用いる超微分散化したポリマーアロイを紡糸する際は、紡糸口金設計が重要であるが、糸の冷却条件も重要である。上記したようにポリマーアロイは非常に不安定な溶融流体であるため、口金から吐出した後に速やかに冷却固化させることが好ましい。このため、口金から冷却開始までの距離は $1 \sim 15 cm$ とすることが好ましい。ここで、冷却開始とは糸の積極的な冷却

が開始される位置のことを意味するが、実際の溶融紡糸装置ではチムニー上端部でこれに代える。

【0037】

紡糸速度は特に限定されないが、紡糸過程でのドラフトを高くする観点から高速紡糸ほど好ましい。紡糸ドラフトとしては100以上とすることが、得られるナノファイバー直径を小さくする観点から好ましい。

【0038】

また、紡糸されたポリマーアロイ纖維には延伸・熱処理を施すことが好ましいが、延伸の際の予熱温度は島ポリマーのガラス転移温度 (T_g) 以上の温度することで、糸斑を小さくすることができ、好ましい。

【0039】

本製造方法は、以上のようなポリマーの組み合わせ、紡糸・延伸条件の最適化を行うことで、島ポリマーが数十 nm に超微分散化し、しかも糸斑の小さなポリマーアロイ纖維を得ることを可能にするものである。このようにして糸長手方向に糸斑の小さなポリマーアロイ纖維を前駆体とすることで、ある断面だけでなく長手方向のどの断面をとっても単糸纖度ばらつきの小さなナノファイバー集合体とすることができるのである。前駆体であるポリマーアロイ纖維のウースター斑は15%以下とすることが好ましく、より好ましくは5%以下である。

【0040】

このようにして得られたポリマーアロイ纖維から海ポリマーである易溶解ポリマーを溶剤で溶出することで、ナノファイバー集合体を得るのであるが、その際、溶剤としては水溶液系のものを用いることが環境負荷を低減する観点から好ましい。具体的にはアルカリ水溶液や熱水を用いることが好ましい。このため、易溶解ポリマーとしては、ポリエステル等のアルカリ加水分解されるポリマーやポリアルキレンゲリコールやポリビニルアルコールおよびそれらの誘導体等の熱水可溶性ポリマーが好ましい。

【0041】

このような製造方法により纖維長が数十 μ m から場合によっては cm オーダー以上のナノファイバーがところどころ接着したり絡み合った紡績糸形状のナノフ

アイバー集合体が得られるのである。

【0042】

また、上記製造方法において、特に口金直上に静止混練器を位置させた場合にはナノファイバーが理論上無限に伸びた長纖維形状のナノファイバー集合体が得られる場合もある。

【0043】

本発明では、従来のナノファイバーとは全く異なり、前駆体であるポリマーアロイ纖維を延伸・熱処理することによりナノファイバーも延伸・熱処理することが初めて可能となったため、引っ張り強度や収縮率を自由にコントロールできるようになった。ここで、本発明のナノファイバー集合体の強度は 1 cN/dtex 以上であれば纖維製品の力学物性を向上できるため好ましい。ナノファイバー集合体の強度は、より好ましくは 2 cN/dtex 以上である。また、本発明のナノファイバー集合体の収縮率は用途に応じて調整可能であるが、衣料用途に用いる場合は 140°C 乾熱収縮は 10% 以下であることが好ましい。さらに、前駆体であるポリマーアロイ纖維を捲縮加工することも可能である。

【0044】

本発明のナノファイバー集合体は、従来とは異なり、長纖維、短纖維、不織布、熱成形体等様々な纖維製品形態を探ることができる。そして、シャツやブルゾン、パンツ、コート、人工皮革といった衣料用途のみならず、カップやパッド等の衣料資材用途、カーテンやカーペット、マット、家具等のインテリア用途、さらにワイピングクロス、研磨布、フィルター等の産業資材用途、車両内装用途、細胞吸着材のようなメディカル用途にも好適に用いることができる。

【0045】

【実施例】

以下、本発明を実施例を用いて詳細に説明する。なお、実施例中の測定方法は以下の方法を用いた。

【0046】

A. ポリマーの溶融粘度

東洋精機キャピログラフ1Bによりポリマーの溶融粘度を測定した。なお、サ

ンプル投入から測定開始までのポリマーの貯留時間は10分とした。

【0047】

B. 融点

Perkin Elmer DSC-7を用いて2nd runでポリマーの融解を示すピークトップ温度をポリマーの融点とした。この時の昇温速度は16°C／分、サンプル量は10mgとした。

【0048】

C. 口金吐出孔での剪断応力

口金孔壁とポリマーとの間の剪断応力はハーゲンポワズユの式（剪断応力（dynes/cm²） = R × P / 2L）から計算する。ここでR：口金吐出孔の半径（cm）、P：口金吐出孔での圧力損失（dynes/cm²）、L：口金吐出孔長（cm）である。またP = (8LηQ / πR⁴)であり、η：ポリマー粘度（poise）、Q：吐出量（cm³/sec）、π：円周率である。ここで、ポリマー粘度は口金吐出孔の温度、剪断速度での値を用いる必要があるが、吐出孔径の大きな口金を用いた場合は剪断速度が100sec⁻¹以下とかなり低くなるため、キャピログラフ測定の実測値としてポリマー粘度を決定することが難しい場合がある。この時は、より高剪断速度での実測値やより低温での実測値から外挿して粘度を見積もった。

【0049】

D. ポリマーアロイ纖維のウースター斑（U%）

ツエルベガーウスター株式会社製USTER TESTER 4を用いて給糸速度200m／分でノーマルモードで測定を行った。

【0050】

E. TEMによる纖維横断面観察

纖維の横断面方向に超薄切片を切り出し、透過型電子顕微鏡（TEM）で纖維横断面を観察した。また、ナイロンはリンタングステン酸で金属染色した。

【0051】

TEM装置：日立社製H-7100FA型

F. ナノファイバーの数平均による単糸纖度、直径

単糸纖度の平均値は以下のようにして求める。すなわち、TEMによる纖維横断面写真を画像処理ソフト（WINROOF）を用いて単糸直径および纖度を計算し、その単純な平均値を求めた。これを「数平均による単糸纖度」とした。この時、平均に用いるナノファイバー数は同一横断面内で無作為抽出した300本以上の単糸直径を測定したが、これをナノファイバー集合体長として互いに10m以上離れた5カ所で行い、合計1500本以上の単糸直径を用いて計算した。

【0052】

G. ナノファイバーの単糸纖度ばらつき

ナノファイバーの単糸纖度ばらつきは、以下のようにして評価する。すなわち、上記数平均による単糸纖度を求める際に使用したデータを用い、ナノファイバーそれぞれの単糸纖度を d_{t_i} としその総和を総纖度 ($d_{t_1} + d_{t_2} + \dots + d_{t_n}$) とする。また、同じ単糸纖度を持つナノファイバーの頻度（個数）を数え、その積を総纖度で割ったものをその単糸纖度の纖度比率とする。

【0053】

H. ナノファイバーの直径ばらつき幅

ナノファイバーの直径ばらつき幅は以下のようにして評価する。すなわち、ナノファイバーの単糸直径の中心値付近で単糸直径差が30nmの幅に入る単糸の纖度比率で評価する。これは、中心纖度付近へのばらつきの集中度を意味しており、この纖度比率が高いほどばらつきが小さいことを意味している。これも上記数平均による単糸纖度を求める際に使用したデータを用いた。

【0054】

I. SEM観察

纖維に白金-パラジウム合金を蒸着し、走査型電子顕微鏡で纖維側面を観察した。

【0055】

S EM装置：日立社製S-4000型

J. 力学特性

ナノファイバー集合体10mの重量をn=5回測定し、この平均値からナノ

ファイバー集合体の纖度（d tex）を求めた。そして、室温（25℃）で、初期試料長=200mm、引っ張り速度=200mm／分とし、JIS L1013に示される条件で荷重一伸長曲線を求めた。次に破断時の荷重値を初期の纖度で割り、それを強度とし、破断時の伸びを初期試料長で割り伸度として強伸度曲線を求めた。

【0056】

K. 吸湿性 (ΔMR)

サンプルを秤量瓶に1～2g程度はかり取り、110℃に2時間保ち乾燥させ重量を測定し(W0)、次に対象物質を20℃、相対湿度65%に24時間保持した後重量を測定する(W65)。そして、これを30℃、相対湿度90%に24時間保持した後重量を測定する(W90)。そして、以下の式にしたがい計算を行う。

【0057】

$$MR\ 65 = [(W65 - W0) / W0] \times 100\% \quad \dots \dots \quad (1)$$

$$MR\ 90 = [(W90 - W0) / W0] \times 100\% \quad \dots \dots \quad (2)$$

$$\Delta MR = MR\ 90 - MR\ 65 \quad \dots \dots \dots \dots \quad (3)$$

L. 可逆的水膨潤性および糸長手方向の膨潤率

纖維を60℃で4時間乾燥した後、原長(L0)を測定する。そしてこの纖維を25℃の水に10分間浸漬した後、水から取り出し素早く処理後長(L1)を測定する。さらにこの纖維を60℃で4時間乾燥後、乾燥後長(L2)を測定する。そして、乾燥／水浸漬の3回繰り返し、3回目の糸長手方向の膨潤率が1回目の糸長手方向の膨潤率に対して50%以上であれば可逆的水膨潤性を有しているとした。糸長手方向の膨潤率は以下のようにして計算した。なお、纖維の長さは、纖維の2カ所に色つきの糸を結びその間の距離を測定した。この距離は約100mmとなるようにした。

【0058】

$$\text{糸長手方向の膨潤率 (\%)} = ((L1 - L0) / L0) \times 100\% \quad (\%)$$

実施例 1

溶融粘度 530 p o i s e (262℃、剪断速度 121.6 sec⁻¹)、融点

220℃のN6（20重量%）と溶融粘度3100 poise（262℃、剪断速度121.6 sec⁻¹）、融点225℃のイソフタル酸を8mol%、ビスフェノールAを4mol%共重合した融点225℃の共重合PET（80重量%）を2軸押し出し混練機で260℃で混練してポリマーアロイチップを得た。このポリマーアロイを275℃の溶融部2で溶融し、紡糸温度280℃のスピンドル3に導いた。そして、限界濾過径15μmの金属不織布でポリマーアロイ溶融体を濾過した後、口金面温度262℃とした口金5から溶融紡糸した（図12）。この時、口金としては図13に示すように吐出孔上部に直径0.3mmの計量部12を備えた、吐出孔径14が0.7mm、吐出孔長13が1.75mmのものを用いた。そして、この時の単孔あたりの吐出量は2.9g/分とした。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は 1.5×10^5 dyne/cm²（ポリマーアロイの粘度は1900 poise、262℃、剪断速度77 sec⁻¹）と充分低いものであった。さらに、口金下面から冷却開始点（チムニー6の上端部）までの距離は9cmであった。吐出された糸条は20℃の冷却風で1mにわたって冷却固化され、口金5から1.8m下方に設置した給油ガイド8で給油された後、非加熱の第1引き取りローラー9および第2引き取りローラー10を介して900m/分で巻き取られた。この時の紡糸性は良好であり、24時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。そして、これを第1ホットローラー17の温度を90℃、第2ホットローラー18の温度を130℃として延伸熱処理した（図14）。この時、第1ホットローラー17と第2ホットローラー18間の延伸倍率を3.2倍とした。得られたポリマーアロイ纖維は120 dtex、12フィラメント、強度4.0 cN/dtex、伸度35%、U% = 1.7%の優れた特性を示した。また、得られたポリマーアロイ纖維の横断面をTEMで観察したところ、共重合PETが海（薄い部分）、N6（濃い部分）が島の海島構造を示し（図15）、島N6の数平均による直径は53nmであり、N6が超微分散化したポリマーアロイ纖維が得られた。

【0059】

ここで得られたポリマーアロイ纖維を用いて丸編みを作製し、これを3%の水酸化ナトリウム水溶液（90℃、浴比1:100）で2時間浸漬することでポリ

マークロイ纖維中の共重合P E Tの99%以上を加水分解除去した。この結果得られた、N 6 単独糸からなる丸編みは、海ポリマーである共重合P E Tが除去されたにもかかわらず、マクロに見るとあたかも長纖維や紡績糸のように連続しており、丸編み形状を保っていた。そして、この丸編みは通常のN 6 纖維からなる丸編みとは全く異なり、ナイロン特有の「ヌメリ感」が無く、逆に絹のような「きしみ感」やレーヨンのような「ドライ感」を有する物であった。

【0060】

このN 6 単独糸からなる丸編みから糸を引きだし、まず光学顕微鏡で纖維側面観察を行ったところ、アルカリ処理前の纖維に比べ纖維径が約2／3程度になつており、海ポリマーを除去することによって纖維半径方向に収縮が起こっていることが分かった（図4）。次に、この纖維側面をSEMにより観察したところ、この糸は1本の糸ではなく無数のナノファイバーがところどころ接合しながら繋がったナノファイバー集合体であることが分かった（図3）。また、このN 6 ナノファイバー集合体のナノファイバー同士の間隔は数10～200nm程度であり、極めて微小な空隙が存在していた。さらにこれの纖維横断面をTEMによって観察した結果を図1に示すが、このN 6 ナノファイバーは単糸直径が数十nm程度であることがわかった。そして、ナノファイバーの数平均による単糸直径は56nm (3×10^{-5} dtex) と従来にない細さであった。また、単糸纖度が $1 \times 10^{-7} \sim 9 \times 10^{-5}$ dtex (単糸直径で1～100nm) の纖度比率は99%であり、特に単糸直径で55～84nmの間に入る単糸纖度比率は71%であり、単糸纖度ばらつきはごく小さいものであった。TEM写真から解析したナノファイバーの単糸直径および単糸纖度のヒストグラムを図5、6に示すが、この時、単糸直径で10nm刻みで本数（頻度）および纖度比率を数えた。単糸直径で10nm刻みとは、例えば単糸直径55～64nmのものは単糸直径60nm、また糸直径75～84nmのものは単糸直径80nmとして数えたことを意味している。

【0061】

また、このN 6 単独からなる丸編みの吸湿率（△MR）を測定したところ、6%と綿を凌駕する優れた吸湿性を示した。さらに、このN 6 ナノファイバー集合

体からなる糸の水に対する糸長手方向の膨潤性を調べたところ、可逆的に吸水膨潤／乾燥収縮を繰り返した（図11）。糸長手方向の吸水膨潤率は7%と、通常のN6繊維の3%に比べはるかに高い値であった。また、このN6ナノファイバー集合体からなる糸の力学特性を測定したところ、強度2.0cN/dtex、伸度50%であった。さらに140℃乾熱での収縮率は3%であった。

【0062】

さらに、この丸編みにバーフィングを施したところ、従来の超極細繊維では到達し得なかった超ピーチ感や人肌のようなしっとりとしたみずみずしい優れた風合いを示した。

【0063】

実施例2

N6を溶融粘度2120 poise(262℃、剪断速度121.6 sec⁻¹)、融点220℃のN6(20重量%)として、実施例1と同様に2軸押出混練機を行いポリマーアロイチップを得た。そして、単孔あたりの吐出量は1.0g/分、口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は 6.7×10^4 dyne/cm²(ポリマーアロイの粘度は2600 poise、262℃、剪断速度27 sec⁻¹)として実施例1と同様に溶融紡糸を行い、ポリマーアロイ未延伸糸を得た。この時の紡糸性は良好であり、24時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。そして、これを延伸倍率を3.0倍として、やはり実施例1と同様に延伸し、128 dtex、36フィラメント、強度4.1 cN/dtex、伸度37%、U% = 1.2%の優れた特性を有するポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、実施例1同様、共重合PETが海、N6が島の海島構造を示し、島N6の数平均による直径は40 nmであり、N6が微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

【0064】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例1同様に、アルカリ処理により紡績糸形状のナノファイバー集合体を得た。さらにこれらのナノファイバーの単糸織度ばらつきを実施例1同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単糸直径は43 nm(2×10^{-5} dtex)と従来にない細さであり、単糸

織度ばらつきも非常に小さいものであった。

【0065】

また、このナノファーバー集合体からなる丸編みの吸湿率（△MR）は6%、糸長手方向の吸水膨潤率は7%であった。また、このN6ナノファイバー集合体からなる糸は、強度2.2cN/dtex、伸度50%であった。さらに140°C乾熱での収縮率は3%であった。

【0066】

さらに、この丸編みにバフティングを施したところ、従来の超極細纖維では到達し得なかった超ピーチ感や人肌のようななじっとりとしたみずみずしい優れた風合いを示した。

【0067】

実施例3

N6を溶融粘度5000 poise(262°C、剪断速度121.6sec⁻¹)、融点220°CのN6(20重量%)として実施例2と同様に溶融紡糸を行った。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は1.0×10⁵ dyne/cm²(ポリマーアロイの粘度は3800 poise、262°C、27sec⁻¹)として実施例1と同様に溶融紡糸を行い、ポリマーアロイ未延伸糸を得た。この時の紡糸性は良好であり、24時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。そして、これをやはり実施例2と同様に延伸・熱処理して128dtex、36フィラメント、強度4.5cN/dtex、伸度37%の、U% = 1.9%の優れた特性を有するポリマーアロイ纖維を得た。得られたポリマーアロイ纖維の横断面をTEMで観察したところ、実施例1同様、共重合PETが海、N6が島の海島構造を示し、島N6の数平均による直径は60nmであり、N6が超微分散化したポリマーアロイ纖維が得られた。

【0068】

ここで得られたポリマーアロイ纖維を用いて実施例1同様に、アルカリ処理により紡績糸形状のナノファイバー集合体を得た。さらにこれらのナノファイバーの単糸織度ばらつきを実施例1同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単糸直径は65nm(4×10⁻⁵ dtex)と従来にない細さであり、単糸

織度ばらつきも非常に小さいものであった。

【0069】

また、このナノファイバー集合体からなる丸編みの吸湿率（△MR）は6%、糸長手方向の吸水膨潤率は7%であった。また、このN6ナノファイバー集合体からなる糸は、強度2.4cN/dtex、伸度50%であった。さらに140°C乾熱での収縮率は3%であった。

【0070】

さらに、この丸編みにバフティングを施したところ、従来の超極細纖維では到達し得なかった超ピーチ感や人肌のようななじっとりとしたみずみずしい優れた風合いを示した。

【0071】

実施例4

N6をブレンド比をポリマーアロイ全体に対し50重量%として、実施例3と同様に溶融紡糸を行った。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は 1.2×10^5 dynes/cm²として実施例1と同様に溶融紡糸を行い、ポリマーアロイ未延伸糸を得た。この時の紡糸性は良好であり、24時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。そして、これをやはり実施例2と同様に延伸・熱処理して128dtex、36フィラメント、強度4.3cN/dtex、伸度37%、U% = 2.5%の優れた特性を有するポリマーアロイ纖維を得た。得られたポリマーアロイ纖維の横断面をTEMで観察したところ、実施例1同様、共重合PETが海、N6が島の海島構造を示し、島N6の数平均による直径は80nmであり、N6が超微分散化したポリマーアロイ纖維が得られた。

【0072】

ここで得られたポリマーアロイ纖維を用いて実施例1同様に、アルカリ処理により紡績糸形状のナノファイバー集合体を得た。さらにこれらのナノファイバーの単糸織度ばらつきを実施例1同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単糸直径は84nm (6×10^{-5} dtex) と従来にない細さであり、単糸織度ばらつきも非常に小さいものであった。

【0073】

また、このN6ナノファイバー集合体からなる糸は、強度2.6cN/dtex、伸度50%であった。

【0074】

比較例1

溶融粘度1800 poise (290°C、剪断速度121.6 sec⁻¹)、融点255°CのPETを島成分に、溶融粘度1000 poise (290°C、剪断速度121.6 sec⁻¹)、ビカット軟化温度170°Cのポリスチレン(PS)を海成分に用いて、特開昭53-106872号公報の実施例1記載のように海島複合糸を得た。そして、これをやはり特開昭53-106872号公報の実施例記載のようにトリクロロエチレン処理によりPSを99%以上除去して超極細糸を得た。これの纖維横断面をTEM観察したところ、超極細糸の単糸直径は2.0 μm (0.04 dtex) と大きいものであった。

【0075】

比較例2

溶融粘度500 ポイズ (280°C、121.6 sec⁻¹)、融点220°CのN6と溶融粘度2100 ポイズ (280°C、121.6 sec⁻¹)、融点255°CのPETをN6ブレンド比を20重量%となるようにチップブレンドした後、290°Cで溶融し、紡糸温度を296°C、口金面温度280°C、口金孔数36、吐出孔径0.30 mm、吐出孔長50 mmのすん胴口金として実施例1と同様に溶融紡糸を行い、紡糸速度1000 m/分で未延伸糸を巻き取った。ただし、単純なチップブレンドであり、ポリマー同士の融点差も大きいためN6とPETのブレンド斑が大きく、口金下で大きなバラスが発生しただけでなく、曳糸性にも乏しく、安定して糸を巻き取ることはできなかったが、少量の未延伸糸を得て、第1ホットローラー17の温度を85°C、延伸倍率3倍として実施例1と同様に延伸を行い、100 dtex、36フィラメントの延伸糸を得た。

【0076】

この糸を用いて実施例1と同様に丸編みとなし、やはりアルカリ処理によりPET成分を99%以上除去した。得られた丸編みからN6単独糸を引き出し、TEMにより纖維横断面観察を行ったところ、単糸直径が400 nm～4 μm (单

糸纖度 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ d tex の超極細糸が生成していることを確認した。しかし、この数平均による単糸纖度は 9×10^{-3} d tex (単糸直径 $1.0 \mu\text{m}$) と大きいものであった。さらに N 6 超極細糸の単糸纖度ばらつきも大きいものであった。

【0077】

比較例 3

溶融粘度 3950 ポイズ (262°C 、 121.6 sec^{-1})、融点 220°C の N 6 と溶融粘度 560 ポイズ (262°C 、 121.6 sec^{-1})、融点 105°C の PE を N 6 ブレンド比を 65 重量% となるようにチップブレンドした後、図 15 の装置を用い、1 軸押出混練機 21 の温度を 260°C として溶融した後、口金孔数 12、吐出孔径 0.30 mm 、吐出孔長 50 mm のすん胴口金として実施例 1 と同様に溶融紡糸を行った。ただし、N 6 と PE のブレンド斑が大きく、口金下で大きなバラスが発生しただけでなく、曳糸性にも乏しく、安定して糸を巻き取ることはできなかつたが、少量の未延伸糸を得て、実施例 1 と同様に延伸・熱処理を行い、 82 d tex、12 フィラメントの延伸糸を得た。この時の延伸倍率は 2.0 倍とした。

【0078】

この糸を用いて実施例 1 と同様に丸編みとなし、 85°C のトルエンにより 1 時間以上 PE を溶出処理し PE の 99% 以上を除去した。得られた丸編みから N 6 単独糸を引き出し、TEM により纖維横断面観察を行ったところ、単糸直径が $50.0 \text{ nm} \sim 3 \mu\text{m}$ (単糸纖度 $2 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-2}$ d tex) の超極細糸が生成していることを確認した。この数平均による単糸纖度は 9×10^{-3} d tex (単糸直径 $1.0 \mu\text{m}$) と大きいものであった。さらに N 6 超極細糸の単糸纖度ばらつきも大きいものであった。

【0079】

比較例 4

溶融粘度 1500 ポイズ (262°C 、 121.6 sec^{-1})、融点 220°C の N 6 と溶融粘度 1450 ポイズ (262°C 、 121.6 sec^{-1})、融点 105°C の PE を N 6 ブレンド比を 20 重量% となるようそれぞれのポリマーを計量

しながら2軸押し出し混練機に導く図17の装置を用い、比較例3と同様に溶融紡糸を行った。ただし、N6とPEのブレンド斑が大きく、口金下で大きなバラスが発生しただけでなく、曳糸性にも乏しく、

安定して糸を巻き取ることはできなかったが、少量の未延伸糸を得て、実施例1と同様に延伸・熱処理を行い、82d tex、12フィラメントの延伸糸を得た。この時の延伸倍率は2.0倍とした。

【0080】

この糸を用いて実施例1と同様に丸編みとなし、85℃のトルエンにより1時間以上PEを溶出処理しPEの99%以上を除去した。得られた丸編みからN6単独糸を引き出し、TEMにより纖維横断面観察を行ったところ、単糸直径が100nm~1μm(単糸纖度 9×10^{-5} ~ 9×10^{-3} d tex)の超極細糸が生成していることを確認した。しかし、この数平均による単糸纖度は 1×10^{-3} d tex(単糸直径384nm)と大きいものであった。さらに、これは超極細糸の単糸纖度ばらつきも大きいものであった(図7、8)。

【0081】

比較例5

特公昭60-28922号公報第11図記載の紡糸パックおよび口金を用いて、比較例1記載のPSおよびPETを用い、比較例1と同様に海島複合糸を得た。この時、海島複合糸の島成分はPSとPETの2:1(重量比)のブレンドポリマー、海成分としてPSを用いた(海島複合比は重量比で1:1)。具体的には該公報第11図においてA成分をPET、BおよびC成分をPSとした。そして、これをやはり比較例1と同様にトリクロロエチレン処理してPSを99%以上除去して超極細糸を得た。この纖維横断面を観察したところ、最小で単糸直径100nm程度の単糸もごく微量存在したが、PS中のPETの分散が悪いため、この数平均による単糸纖度は 9×10^{-4} d tex(単糸直径326nm)と大きいものであり、超極細糸の単糸纖度ばらつきも大きなものであった(図9、10)。

【0082】

【表1】

	島ポリマー			海ポリマー			吐出孔 剪断応力 (dyne/cm ²)
	ポリマー	溶融粘度 (poise)	比 (wt%)	ポリマー	溶融粘度 (poise)	比 (wt%)	
実施例1	N 6	530	20	共重合PET	3100	80	1.5×10^5
実施例2	N 6	2120	20	共重合PET	3100	80	6.7×10^4
実施例3	N 6	5000	20	共重合PET	3100	80	1.0×10^5
実施例4	N 6	5000	50	共重合PET	3100	50	1.2×10^5
比較例1	P E T	1800	96	P S	1000	4	—
比較例2	N 6	500	20	P E T	2100	80	5.1×10^5
比較例3	N 6	3950	65	P E	560	35	1.5×10^6
比較例4	N 6	1500	20	P E	1450	80	6.0×10^5
比較例5	PS/PET	—	50	P S	—	50	—

【0083】

【表2】

	数平均		ばらつき		強度 (cN/dtex)
	直徑 (nm)	織度 (dtex)	織度比率 (%)	範囲 直徑範囲 : 織度比率	
実施例1	56	3×10^{-5}	99	55~84nm : 71%	2.0
実施例2	43	2×10^{-5}	100	45~74nm : 75%	2.2
実施例3	65	4×10^{-5}	98	65~94nm : 70%	2.4
実施例4	84	6×10^{-5}	78	75~104nm : 64%	2.6
比較例1	2000	4×10^{-2}	0	—	—
比較例2	1000	9×10^{-3}	0	974~1005nm : 10%	—
比較例3	1000	9×10^{-3}	0	974~1005nm : 10%	—
比較例4	384	1×10^{-3}	0	395~424nm : 10%	—
比較例5	326	9×10^{-4}	0	395~424nm : 10%	—

織度比率：単糸織度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ dtex の範囲の織度比率
範囲：直径差 30 nm の間の織度比率

【0084】

実施例5

実施例1で用いたN 6と共に重合PETを図16の装置を用いて別々に270°Cで溶融した後、ポリマー融液を紡糸温度を280°Cのスピンドルブロック3に導いた。そして、紡糸パック4内に装着した静止混練器22（東レエンジニアリング社製“ハイミキサー”）を用いて2種のポリマーを104万分割して充分混合した後、実施例1同様に溶融紡糸を行った。この時のポリマーのブレンド比はN 6が20重量%、共重合PETが80重量%であった。この未延伸糸にやはり実施例1と同様に延伸・熱処理を施した。得られたポリマーアロイ纖維は120 dtex、12フィラメント、強度3.9 cN/dtex、伸度38%、U% = 1.7%の優れた特性を示した。このポリマーアロイ纖維の横断面をTEMで観察した

ところ、実施例1同様、共重合PETが海、N6が島の海島構造を示し、島N6の数平均による直径は52nmであり、N6が超微分散化したポリマーアロイ纖維が得られた。

【0085】

ここで得られたポリマーアロイ纖維を用いて実施例1同様に、アルカリ処理により紡績糸形状のナノファイバー集合体を得た。さらにこれらのナノファイバーの単糸纖度ばらつきを実施例1同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単糸直径は54nm (3×10^{-5} dtex) と従来にない細さであり、単糸纖度ばらつきも非常に小さいものであった。

【0086】

また、このナノファイバー集合体からなる丸編みの吸湿率 (ΔMR) は6%、糸長手方向の吸水膨潤率は7%であった。また、このN6ナノファイバー集合体からなる糸は、強度2.0cN/dtex、伸度50%であった。さらに140°C乾熱での収縮率は3%であった。

【0087】

さらに、この丸編みにバフティングを施したところ、従来の超極細纖維では到達し得なかつた超ピーチ感や人肌のようななしつとりとしたみずみずしい優れた風合いを示した。

【0088】

実施例6

実施例1で用いたN6と共に重合PETを図17の装置を用いて270°Cの2軸押出混練機で溶融混練した後、ポリマー融液を紡糸温度を280°Cのスピンドロップ3に導いた。そして、実施例1同様に溶融紡糸を行った。この時のポリマーのブレンド比はN6が20重量%、共重合PETが80重量%であった。この未延伸糸にやはり実施例1同様に延伸・熱処理を施した。得られたポリマーアロイ纖維は120dtex、12フィラメント、強度3.9cN/dtex、伸度38%、U% = 1.7%の優れた特性を示した。このポリマーアロイ纖維の横断面をTEMで観察したところ、実施例1同様、共重合PETが海、N6が島の海島構造を示し、島N6の数平均による直径は54nmであり、N6が超微分散化し

たポリマーアロイ纖維が得られた。

【0089】

ここで得られたポリマーアロイ纖維を用いて実施例1同様に、アルカリ処理により紡績糸形状のナノファイバー集合体を得た。さらにこれらのナノファイバーの単糸纖度ばらつきを実施例1同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単糸直径は 56 nm ($3 \times 10^{-5}\text{ dtex}$) と従来にない細さであり、単糸纖度ばらつきも非常に小さいものであった。

【0090】

また、このナノファイバー集合体からなる丸編みの吸湿率 (ΔMR) は6%、糸長手方向の吸水膨潤率は7%であった。また、このN6ナノファイバー集合体からなる糸は、強度 2.0 cN/dtex 、伸度50%であった。さらに140°C乾熱での収縮率は3%であった。

【0091】

さらに、この丸編みにバーフィングを施したところ、従来の超極細纖維では到達し得なかった超ピーチ感や人肌のようななじっとりとしたみずみずしい優れた風合を示した。

【0092】

【表3】

	島ポリマー			海ポリマー			混練順序	吐出孔 剪断応力 (dyne/cm ²)
	ポリマー	溶融粘度 (poise)	比 (wt%)	ポリマー	溶融粘度 (poise)	比 (wt%)		
実施例5	N6	530	20	共重合PET	3100	80	紡糸バ'ック内	1.5×10^6
実施例6	N6	530	20	共重合PET	3100	80	紡糸バ'ック前	1.5×10^6

【0093】

【表4】

	数平均		ばらつき		強度 (cN/dtex)
	直径 (nm)	纖度 (dtex)	纖度比率 (%)	範囲 直径範囲：纖度比率	
実施例5	54	3×10^{-6}	100	55~84nm : 72%	2.0
実施例6	56	3×10^{-6}	100	55~84nm : 70%	2.0

纖度比率：単糸纖度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}\text{ dtex}$ の範囲の纖度比率
範囲：直径差30nmの間の纖度比率

【0094】

実施例 7

共重合P E Tを熱水可溶性ポリマーである第一工業製薬株式会社製“パオゲンP P - 1 5”（溶融粘度3 5 0 0 p o i s e、2 6 2 °C、1 2 1. 6 s e c⁻¹、融点5 5 °C）、口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は1. 5 × 1 0 5 d y n e / cm²（ポリマーアロイの粘度は1 9 0 0 p o i s e、2 6 2 °C、剪断速度7 7 s e c⁻¹）、紡糸速度を5 0 0 0 m / 分として実施例1と同様に混練、溶融紡糸を行った。得られたポリマーアロイ纖維は7 0 d t e x、1 2 フィラメント、強度3. 8 c N / d t e x、伸度5 0 %、U% = 1. 7 %の優れた特性を示した。このポリマーアロイ纖維の横断面をT E Mで観察したところ、共重合P E Tが海、N 6 が島の海島構造を示し、島N 6 の数平均による直径は5 3 n mであり、N 6 が超微分散化したポリマーアロイ纖維が得られた。

【0 0 9 5】

ここで得られたポリマーアロイ纖維を用いて実施例1同様に、アルカリ処理により紡績糸形状のナノファイバー集合体を得た。さらにこれらのナノファイバーの単糸纖度ばらつきを実施例1同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による単糸直径は5 6 n m (3 × 1 0⁻⁵ d t e x) と従来にない細さであり、単糸纖度ばらつきも非常に小さいものであった。

【0 0 9 6】

また、このナノファーバー集合体からなる丸編みの吸湿率(Δ M R)は6 %、糸長手方向の吸水膨潤率は7 %であった。また、このN 6 ナノファイバー集合体からなる糸は、強度2. 0 c N / d t e x、伸度6 0 %であった。

【0 0 9 7】

さらに、この丸編みにバッティングを施したところ、従来の超極細纖維では到達し得なかった超ピーチ感や人肌のようななじっとりとしたみずみずしい優れた風合いを示した。

【0 0 9 8】

実施例 8

N 6 の代わりに溶融粘度1 0 0 0 p o i s e (2 8 0 °C、1 2 1. 6 s e c⁻¹)、融点2 5 0 °CのN 6 6 を用い、図11の装置を用いてN 6 6 を2 7 0 °C、実

施例7で用いた熱水可溶性ポリマーを80℃で溶融した後、ポリマー融液を紡糸温度を280℃のスピンドル3に導いた。そして、実施例5同様に溶融紡糸を行った。この時のポリマーのブレンド比はN66が20重量%、熱水可溶性ポリマーが80重量%、単孔あたりの吐出量は2.9g/分とした。この時の紡糸速度は5000m/分、口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は 1.9×10^5 dyn/cm²（ポリマーアロイの粘度は2500 poise、262℃、剪断速度77 sec⁻¹）と充分低いものであった。そして、70 dtex、12フィラメント、強度4.5 cN/dtex、伸度45%のポリマーアロイ纖維を得た。得られたポリマーアロイ纖維の横断面をTEMで観察したところ、熱水可溶性ポリマーが海、N66が島の海島構造を示し、島N66の数平均による直径は58nmであり、N66が超微分散化したポリマーアロイ纖維が得られた。

【0099】

ここで得られたポリマーアロイ纖維を用いて実施例1同様に、アルカリ処理により紡績糸形状のナノファイバー集合体を得た。さらにこれらのナノファイバーの单糸纖度ばらつきを実施例1同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による单糸直径は62nm (3×10^{-5} dtex) と従来にない細さであり、单糸纖度ばらつきも非常に小さいものであった。

【0100】

また、このナノファーバー集合体からなる丸編みの吸湿率 (ΔMR) は6%、糸長手方向の吸水膨潤率は7%であった。また、このN6ナノファイバー集合体からなる糸は、強度2.5 cN/dtex、伸度60%であった。

【0101】

さらに、この丸編みにバッティングを施したところ、従来の超極細纖維では到達し得なかった超ピーチ感や人肌のようななじっとりとしたみずみずしい優れた風合いをなした。

【0102】

実施例9

溶融粘度3000 poise (262℃、121.6 sec⁻¹)、融点225℃の共重合PET (PEG1000を8重量%、イソフタル酸を7mol%共重

合) と実施例 7 で用いた熱水可溶性ポリマーを実施例 6 同様に混練、溶融紡糸した。この時のポリマーのブレンド比は共重合 P E T が 20 重量%、熱水可溶性ポリマーが 80 重量%、単孔あたりの吐出量は 1.0 g／分、紡糸速度は 6000 m／分とした。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は $8.6 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$ (ポリマーアロイの粘度は 3200 poise、262°C、剪断速度 27 sec^{-1}) と充分低いものであった。そして、60 dtex、36 フィラメント、強度 3.0 cN/dtex 、伸度 55% のポリマーアロイ纖維を得た。得られたポリマーアロイ纖維の横断面を TEM で観察したところ、熱水可溶性ポリマーが海、共重合 P E T が島の海島構造を示し、島共重合 P E T の数平均による直径は 52 nm であり、共重合 P E T が超微分散化したポリマーアロイ纖維が得られた。

【0103】

ここで得られたポリマーアロイ纖維を用いて実施例 1 同様に丸編み作製後、100°C の熱水で熱水可溶性ポリマーを溶出することにより、絹のような「きしみ感」やレーヨンのような「ドライ感」を有するナノファイバー集合体からなる丸編みを得た。そして、ナノファイバーの单糸纖度ばらつきを実施例 1 同様に解析した結果、ナノファイバーの数平均による单糸直径は 54 nm ($3 \times 10^{-5} \text{ dtex}$) と従来にない細さであり、单糸纖度ばらつきも非常に小さいものであった。

【0104】

また、このナノファイバー集合体からなる丸編みの吸湿率 ($\Delta M R$) は 2% であった。また、この N6 ナノファイバー集合体からなる糸は、強度 1.5 cN/dtex 、伸度 70% であった。

【0105】

実施例 10

溶融粘度 1900 poise (280°C、 121.6 sec^{-1})、融点 255°C の P E T と実施例 7 で用いた熱水可溶性ポリマーを実施例 9 同様に混練、溶融紡糸した。この時のポリマーのブレンド比は P E T が 20 重量%、熱水可溶性ポリマーが 80 重量%、P E T の溶融温度は 285°C、熱水可溶性ポリマーの溶融

温度は80℃、単孔あたりの吐出量は1.0 g／分とした。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は 8.8×10^4 dyne/cm²（ポリマーアロイの粘度は3300 poise、262℃、剪断速度27 sec⁻¹）と充分低いものであった。そして、60 dtex、36 フィラメント、強度3.0 cN/dtex、伸度45%のポリマーアロイ纖維を得た。得られたポリマーアロイ纖維の横断面をTEMで観察したところ、熱水可溶性ポリマーが海、PETが島の海島構造を示し、島PETの数平均による直径は62 nmであり、PETが超微分散化したポリマーアロイ纖維が得られた。

【0106】

ここで得られたポリマーアロイ纖維を用いて実施例9と同様の操作により、ナノファイバー集合体を得た。このナノファイバーの数平均による单糸直径は65 nm (3×10^{-5} dtex) と従来にない細さであり、单糸纖度ばらつきも非常に小さいものであった。

【0107】

実施例11

溶融粘度1200 poise (262℃、121.6 sec⁻¹)、融点225℃のPBTと実施例7で用いた熱水可溶性ポリマーを実施例9同様に混練、溶融紡糸した。この時のポリマーのブレンド比はPETが20重量%、熱水可溶性ポリマーが80重量%、PBTの溶融温度は255℃、熱水可溶性ポリマーの溶融温度は80℃、紡糸温度は265℃、単孔あたりの吐出量は1.0 g／分とした。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は 7.5×10^5 dyne/cm²（ポリマーアロイの粘度は2800 poise、250℃、剪断速度27 sec⁻¹）と充分低いものであった。そして、60 dtex、36 フィラメント、強度3.2 cN/dtex、伸度45%のポリマーアロイ纖維を得た。得られたポリマーアロイ纖維の横断面をTEMで観察したところ、熱水可溶性ポリマーが海、PBTが島の海島構造を示し、島PBTの数平均による直径は62 nmであり、PBTが超微分散化したポリマーアロイ纖維が得られた。

【0108】

ここで得られたポリマーアロイ纖維を用いて実施例9と同様の操作により、ナ

ノファイバー集合体を得た。このナノファイバーの数平均による単糸直径は65 nm (4×10^{-5} d tex) と従来にない細さであり、単糸織度ばらつきも非常に小さいものであった。

【0109】

実施例12

溶融粘度2200 poise (262°C, 121.6 sec⁻¹)、融点225°CのPTTと実施例7で用いた熱水可溶性ポリマーを実施例9同様に混練、溶融紡糸した。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は9.4 × 10⁴ dyn e/cm² (ポリマーアロイの粘度は3500 poise, 250°C、剪断速度27 sec⁻¹) と充分低いものであった。そして、60 dtex、36フィラメント、強度3.0 cN/dtex、伸度45%のポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、熱水可溶性ポリマーが海、PTTが島の海島構造を示し、島PBTの数平均による直径は62 nmであり、PTTが超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

【0110】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例9と同様の操作により、ナノファイバー集合体を得た。このナノファイバーの数平均による単糸直径は65 nm (4×10^{-5} d tex) と従来にない細さであり、単糸織度ばらつきも非常に小さいものであった。

【0111】

実施例13

溶融粘度3500 poise (220°C, 121.6 sec⁻¹)、融点170°CのPLAと実施例7で用いた熱水可溶性ポリマーを実施例9同様に混練、溶融紡糸した。この時のポリマーのブレンド比はPLAが20重量%、熱水可溶性ポリマーが80重量%、紡糸温度235°C、口金面温度220°C、単孔あたりの吐出量は1.0 g/分とした。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は1.2 × 10⁵ dyn e/cm² (ポリマーアロイの粘度は4600 poise, 220°C、剪断速度27 sec⁻¹) と充分低いものであった。そして、60 dtex、36フィラメント、強度2.5 cN/dtex、伸度35%のポリマーアロイ

繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、熱水可溶性ポリマーが海、PLAが島の海島構造を示し、島PLAの数平均による直径は48nmであり、PLAが超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

【0112】

ここで得られたポリマーアロイ繊維を用いて実施例9と同様の操作により、ナノファイバー集合体を得た。このナノファイバーの数平均による単糸直径は50nm (2×10^{-5} dtex) と従来にない細さであり、単糸織度ばらつきも非常に小さいものであった。

【0113】

【表5】

	島ポリマー			海ポリマー			混練順序
	ポリマー	溶融粘度 (poise)	比 (wt%)	ポリマー	溶融粘度 (poise)	比 (wt%)	
実施例7	N 6	530	20	热水可溶性ポリマー	3500	80	混練チップ化
実施例8	N 6 6	1000	20	热水可溶性ポリマー	2200	80	紡糸バック内
実施例9	共重合PET	3000	20	热水可溶性ポリマー	3500	80	紡糸バック前
実施例10	P E T	1900	20	热水可溶性ポリマー	2200	80	紡糸バック内
実施例11	P B T	1200	20	热水可溶性ポリマー	3500	80	紡糸バック内
実施例12	P T T	2200	20	热水可溶性ポリマー	3500	80	紡糸バック内
実施例13	P L A	3500	20	热水可溶性ポリマー	6000	80	紡糸バック内

【0114】

【表6】

	数平均		ばらつき		強度 (cN/dtex)
	直径 (nm)	織度 (dtex)	織度比率 (%)	範囲 直径範囲：織度比率	
実施例7	56	3×10^{-5}	99*	55~84nm : 72%	2.0
実施例8	62	3×10^{-5}	98	55~84nm : 68%	2.5
実施例9	54	3×10^{-5}	99	55~84nm : 71%	2.0
実施例10	65	5×10^{-5}	98	55~84nm : 65%	2.0
実施例11	65	4×10^{-5}	98	55~84nm : 65%	2.0
実施例12	65	4×10^{-5}	98	55~84nm : 65%	2.0
実施例13	50	2×10^{-4}	100	45~74nm : 72%	1.9

織度比率：単糸織度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ dtexの範囲の織度比率

範囲：直径差30nmの間の織度比率

【0115】

実施例14

溶融粘度3000 poise (262°C, 121.6 sec⁻¹)、ビカット軟

化温度150℃のポリカーボネート（PC）と実施例7で用いた熱水可溶性ポリマーとを実施例8同様に混練、溶融紡糸した。この時のポリマーのブレンド比はPCが20重量%、熱水可溶性ポリマーが80重量%、単孔あたりの吐出量は1.0g／分とした。この時、口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は 8.8×10^4 dyne/cm²（ポリマーアロイの粘度は3300 poise、262℃、剪断速度27 sec⁻¹）と充分低いものであった。そして、70 dtex、36フィラメント、強度2.2 cN/dtex、伸度35%のポリマーアロイ纖維を得た。得られたポリマーアロイ纖維の横断面をTEMで観察したところ、熱水可溶性ポリマーが海、PCが島の海島構造を示し、島PCの数平均による直径は85nmであり、PCが超微分散化したポリマーアロイ纖維が得られた。

【0116】

ここで得られたポリマーアロイ纖維を用いて実施例1と同様丸編みを作製後、これを40℃の温水で10時間処理し、熱水可溶性ポリマーを99%以上溶出すことにより、ナノファイバー集合体を得た。このナノファイバーの数平均による单糸直径は88 nm (8×10^{-5} dtex) と従来にない細さであり、单糸纖度ばらつきも非常に小さいものであった。

【0117】

実施例15

溶融粘度3000 poise (262℃、121.6 sec⁻¹)、融点220℃ポリメチルペンテン（PMP）と溶融粘度3000 poise (262℃、121.6 sec⁻¹)、ビカット軟化温度105℃のPSを紡糸速度1500 m／分で実施例8同様に混練、溶融紡糸し、延伸倍率を1.5倍として実施例1と同様に延伸、熱処理した。この時のポリマーのブレンド比はPMPが20重量%、PSが80重量%、単孔あたりの吐出量は1.0g／分とした。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は 7.5×10^4 dyne/cm²（ポリマーアロイの粘度は2800 poise、262℃、剪断速度27 sec⁻¹）と充分低いものであった。そして、77 dtex、36フィラメント、強度3.0 cN/dtex、伸度40%のポリマーアロイ纖維を得た。得られたポリマーアロイ纖維の横断面をTEMで観察したところ、PSが海、PMPが島の海島構造を示し、島

PMPの数平均による直径は70nmであり、PMPが超微分散化したポリマーアロイ纖維が得られた。

【0118】

ここで得られたポリマーアロイ纖維を用いて実施例1同様に丸編み作製後、40°Cの濃塩酸でPSを脆化させた後、メチルエチルケトンでPSを除去し、PMPナノファイバー集合体からなる丸編みを得た。このナノファイバーの数平均による単糸直径は73nm (5×10^{-5} dtex) と従来にない細さであり、単糸纖度ばらつきも非常に小さいものであった。

【0119】

実施例16

溶融粘度3000 poise (220°C, 121.6 sec⁻¹)、融点162°CのPPと実施例7で用いた熱水可溶性ポリマーを実施例15同様に混練、溶融紡糸、延伸・熱処理した。この時のポリマーのブレンド比はPPが20重量%、熱水可溶性ポリマーが80重量%、紡糸温度235°C、口金面温度220°C、単孔あたりの吐出量は1.0 g/分とした。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は 1.2×10^5 dyne/cm² (ポリマーアロイの粘度は4600 poise, 220°C、剪断速度27 sec⁻¹) と充分低いものであった。そして、77 dtex、36フィラメント、強度2.5 cN/dtex、伸度50%のポリマーアロイ纖維を得た。得られたポリマーアロイ纖維の横断面をTEMで観察したところ、熱水可溶性ポリマーが海、PPが島の海島構造を示し、島PPの数平均による直径は48nmであり、PPが超微分散化したポリマーアロイ纖維が得られた。

【0120】

ここで得られたポリマーアロイ纖維を用いて実施例9と同様の操作により、ナノファイバー集合体を得た。このナノファイバーの数平均による単糸直径は50nm (2×10^{-5} dtex) と従来にない細さであり、単糸纖度ばらつきも非常に小さいものであった。

【0121】

実施例17

溶融粘度2000 poise (300°C, 121.6 sec⁻¹)、融点280°CのPPSと溶融粘度2000 poise (300°C, 121.6 sec⁻¹)を実施例15同様に混練、溶融紡糸、延伸・熱処理した。この時のポリマーのブレンド比はPPSが20重量%、N6が80重量%、PPSの溶融温度は320°C、N6の溶融温度は270°C、紡糸温度320°C、口金面温度300°C、単孔あたりの吐出量は1.0 g/分とした。この時の口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は 4.8×10^4 dyne/cm² (ポリマーアロイの粘度は1800 poise、300°C、剪断速度27 sec⁻¹)と充分低いものであった。そして、77 dtex、36 フィラメント、強度5.2 cN/dtex、伸度50%のポリマーアロイ纖維を得た。得られたポリマーアロイ纖維の横断面をTEMで観察したところ、N6が海、PPSが島の海島構造を示し、島PPSの数平均による直径は65 nmであり、PPSが超微分散化したポリマーアロイ纖維が得られた。

【0122】

ここで得られたポリマーアロイ纖維を用いて実施例1同様に丸編み作製後、ギ酸によりN6を溶出することにより、PPSナノファイバー集合体からなる丸編みを得た。このナノファイバーの数平均による单糸直径は68 nm (5×10^{-5} dtex)と従来にない細さであり、单糸纖度ばらつきも非常に小さいものであった。

【0123】

【表7】

	島ポリマー			海ポリマー			混練順序
	ポリマー	溶融粘度 (poise)	比 (wt%)	ポリマー	溶融粘度 (poise)	比 (wt%)	
実施例14	PC	3000	20	熱水可溶性ポリマー	3500	80	紡糸バ'ック内
実施例15	PMP	3000	20	PS	3000	80	紡糸バ'ック内
実施例16	PP	3000	20	熱水可溶性ポリマー	6000	80	紡糸バ'ック内
実施例17	PPS	2000	20	N6	2000	80	紡糸バ'ック内

【0124】

【表8】

	数平均		ばらつき		強度 (cN/dtex)
	直径 (nm)	繊度 (dtex)	繊度比率 (%)	範囲 直径範囲：繊度比率	
実施例14	88	8×10^{-5}	65	85～114nm : 70%	1.5
実施例15	73	5×10^{-5}	94	65～94nm : 72%	1.7
実施例16	50	2×10^{-5}	100	45～74nm : 72%	1.5
実施例17	68	5×10^{-5}	92	65～94nm : 68%	3.0

繊度比率：単糸繊度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ dtex の範囲の繊度比率
範囲：直径差 30 nm の間の繊度比率

【0125】

実施例18

実施例1～13で作製したポリマーアロイ繊維を用いて平織りを製織した。そして、界面活性剤（三洋化成“グランアップ”）および炭酸ナトリウムをそれぞれ濃度2 g／リットルとした100℃の熱水中（浴比は1：100）で精練を施した。精練時間は実施例1～6（海成分に共重合PET用いたもの）の糸を使用したものは40分、実施例7～13（海成分に熱水可溶性ポリマーを用いたもの）の糸を使用したものは90分とした。この時、熱水可溶性ポリマーは99%以上溶解除去された。そして、140℃で中間セットを施した（実施例10の糸を使用したもののみ170℃で中間セット）。その後、実施例1～6の糸を使用したものは3%の水酸化ナトリウム水溶液（90℃、浴比1：100）でアルカリ処理を90分間施し、海成分である共重合PETの99%以上を除去した。さらに、これに140℃で最終セットを施した（実施例10の糸を使用したもののみ170℃で最終セット）。得られた布帛に常法により染色を施したが、染色斑の無い美しい物であった。ここで得られたナノファイバー集合体からなる織物は、絹のような「きしみ感」やレーヨンのような「ドライ感」を有する風合いに優れた物であった。また、実施例1～8の糸を用いたものでは△MR=6%、実施例9の糸を用いたものでは△MR=2%と吸湿性にも優れるため快適衣料に好適なものであった。さらに、この織物をバフイング処理を施したところ、従来の超極細繊維では到達し得なかった超ピーチ感や人肌のようなしっとりとしたみずみずしい優れた風合いを示した。

【0126】

比較例 6

比較例 2～4 で作製した N 6 ブレンド纖維を用いて実施例 18 と同様に平織りを作製したが、紡糸が不安定であったため糸の長手方向の太細斑や毛羽が多いことに起因し、毛羽の多い表面品位の悪い織物しかできなかった。これらに精練を施し、続いて中間セットを施した。そして、比較例 2 の糸を用いたものは実施例 18 と同様にアルカリ処理を施した後、最終セットを施し、やはり常法に従い染色を施した。一方、比較例 3 および 4 の糸を用いたものには、85℃のトルエンに 60 分間浸漬し、PE を 99% 以上溶解除去した。その後、これらに最終セットを施し、やはり常法に従い染色を施した。これらの布帛は、染色斑や毛羽の多い品位の悪い物であった。また、風合いとしては従来の極細糸の範疇でありきしみ感やドライ感はなく、吸湿性も通常 N 6 纖維並 ($\Delta MR = 2\%$) であった。

【0127】

実施例 19

実施例 1～13 で作製したポリマーアロイ纖維を用いて高密度平織りを製織した。そして、実施例 18 に準じナノファイバー集合体からなる平織りを得た。そして、これにバフィングを施した。これは、従来の極細糸を用いたワイピングクロスよりも拭き取り性が良く、ワイピングクロスとして好適なものであった。

【0128】

実施例 20

実施例 1～6 で作製したポリマーアロイ纖維に機械捲縮を施した後、纖維長 5 1 mm にカットし、カードで解纖した後クロスラップウェーバーでウェップとした。次にニードルパンチを用い、750 g/m² の纖維絡合不織布とした。さらにポリエーテル系ポリウレタンを主体とする 13 重量 % のポリウレタン組成物 (PU) と 87 重量 % の N, N'-ジメチルホルムアミド (DMF) からなる液を含浸させ、DMF 40 重量 % 水溶液中で PU を凝固後、水洗した。さらに、この不織布に 3 % の水酸化ナトリウム水溶液 (60℃、浴比 1 : 100) でアルカリ処理を 2 時間施し、共重合 PET の 99% 以上を除去し、N 6 ナノファイバー集合体と PU からなる厚さ約 1 mm のナノファイバー構造体を得た。この 1 面をサンドペーパーでバフィング処理して厚さを 0.8 mm とした後、他面をエメリ-

バフ機で処理してナノファイバー集合体立毛面を形成し、さらに染色した後、仕上げを行いスエード調人工皮革を得た。得られた製品は外観が極めて良好で染色斑もなく、力学特性にも問題はなかった。また、従来の超極細糸を用いた人工皮革に比べ、さらに柔らかできめの細かいタッチであった。また、吸湿性にも優れるため、従来の人工皮革では持ち得なかった人肌のようなみずみずしさも併せ持つ優れた風合いであった。

【0129】

比較例 7

比較例 3 で作製した N 6 / P E ブレンド繊維に機械捲縮を施した後、繊維長 5 1 mm にカットし、カードで解纖した後クロスラップウェーバーでウェップとした。次にニードルパンチを用い、500 g/m² の繊維絡合不織布とした。さらにポリエーテル系ポリウレタンを主体とする 13 重量 % のポリウレタン組成物 (PU) と 87 重量 % の N, N' -ジメチルホルムアミド (DMF) からなる液を含浸させ、DMF 40 重量 % 水溶液中で PU を凝固後、水洗した。さらに、この不織布にパークレン処理を行い、N 6 超極細糸と PU からなる厚さ約 1 mm のナノファイバー構造体を得た。この 1 面をサンドペーパーでバфィング処理して厚さを 0.8 mm とした後、他面をエメリーバフ機で処理してナノファイバー集合体立毛面を形成し、さらに染色した後、仕上げを行いスエード調人工皮革を得た。この風合いは、単なるスエードの模造品であり従来の超極細繊維を用いた人工皮革を超えるものではなかった。

【0130】

実施例 21

実施例 1 ~ 6 で作製したポリマーアロイ繊維に機械捲縮を施した後、繊維長 5 1 mm にカットし、カードで解纖した後クロスラップウェーバーでウェップとした。次にニードルパンチを用い、750 g/m² の繊維絡合不織布とした。さらにポリエーテル系ポリウレタンを主体とする 13 重量 % のポリウレタン組成物 (PU) と 87 重量 % の N, N' -ジメチルホルムアミド (DMF) からなる液を含浸させ、DMF 40 重量 % 水溶液中で PU を凝固後、水洗した。さらに、この不織布に 3 % の水酸化ナトリウム水溶液 (60 ℃、浴比 1 : 100) でアルカリ

処理を2時間施し、共重合P E Tの99%以上を除去し、P U含有率が40重量%のN 6 ナノファイバー集合体とP Uからなるナノファイバー構造体からなる研磨基材を得た。これを2分割するように切断した後、表面をJ I S # 2 4 0 、 # 3 5 0 、 # 5 0 0 番のサンドペーパーでバフイングした。さらに、これを隙間が1. 0 mmの表面温度150℃の上下2本のフッ素加工した加熱ローラーでニップし、0. 7 k g / c m²の圧力でプレスした後、表面温度15℃の冷却ローラーで急冷し表面を平滑化した研磨布を得た。そして、この研磨布を以下の方法で評価した結果を表9に示すが、従来超極細糸を用いたものに比べ被研磨物の平滑性が高くまた欠点であるスクラッチ数も少なく、優れた研磨特性を示した。

【0131】

<研磨評価：ハードディスクのテキスチャリング>

被研磨物：市販アルミニウム板にNi-Pメッキ後ポリッシュ加工した基板

(平均表面粗さ = 0. 28 nm)

研磨条件：以下の条件で、該基板をテキスチャー装置に取り付け、研磨を行った。

【0132】

砥粒 : 平均粒径 0. 1 μ m ダイヤモンドの遊離砥粒スライ

滴下速度 : 4. 5 ml / 分

回転数 : 1 0 0 0 r p m

テープ速度 : 6 cm / 分

研磨条件 : 振幅 1 mm - 横方向振動 300 回 / 分

評価枚数 : 該基板 30 枚 / 水準

<被研磨物の平均表面粗さ R_a>

温度 20℃、相対湿度 50% のクリーン室に設置された防音装置付きの V e e c o 社製原糸間力顕微鏡 (A F M) を用いて基板 30 枚 / 水準の表面粗さを測定し、その平均表面粗さ R_a を求める。測定範囲は各基板のディスク中心を基準とし半径の中央点 2 カ所を対称に選定し、各点 5 μ m ×

5 μm の広さで測定を行う。

【0133】

<スクラッチ数>

Z Y G O社製干渉型顕微鏡で表面観察し、各サンプルの表面スクラッチ数(X)を測定する。スクラッチは0.1 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 以上の大きさのものをカウントする。これを基板30枚／水準測定し、傷の数による点数yからスクラッチ数 β を定義する。

【0134】

$$X \leq 4 \text{ の時} \quad y = X$$

$$X \geq 5 \text{ の時} \quad y = 5$$

$$\beta = \sum y_i \quad (i = 1 \sim 30)$$

ここで $\sum y_i$ はサンプル30枚分のスクラッチ総数である。

【0135】

比較例8

比較例3で作製したN6/P Eブレンド繊維に機械捲縮を施した後、繊維長51mmにカットし、カードで開纖した後クロスラップウェーバーでウェップとした。次にニードルパンチを用い、500g/m²の繊維絡合不織布とした。さらにポリエーテル系ポリウレタンを主体とする13重量%のポリウレタン組成物(PU)と87重量%のN,N'-ジメチルホルムアミド(DMF)からなる液を含浸させ、DMF40重量%水溶液中でPUを凝固後、水洗した。さらに、この不織布にパークレン処理を行い、N6超極細糸とPUからなるナノファイバー構造体からなる研磨基材を得た。これを用い、実施例22と同様の操作により研磨布を得た。そして、この研磨布の評価を行ったが、Ra=1.6nm、 $\beta=32$ とナノファイバー集合体を用いたものに比べ被研磨物の平滑性が低くまた欠点であるスクラッチ数も多くなり、劣った研磨特性を示した。

【0136】

【表9】

	原糸	R a (nm)	β (個／30枚)
実施例21	実施例1	0.09	2
	実施例2	0.09	2
	実施例3	0.10	2
	実施例4	0.18	3
	実施例5	0.09	2
	実施例6	0.09	2
比較例8	比較例7	1.60	32

【0137】

実施例22

実施例1で作製したポリマーアロイ纖維に機械捲縮を施した後、纖維長51mにカットし、カードで解纖した後クロスラップウェーバーでウェップとした。次にニードルパンチを用い、350g/m²の纖維絡合不織布とした後、3%の水酸化ナトリウム水溶液(60℃、浴比1:100)でアルカリ処理を2時間施し、共重合PETの99%以上を除去し、N6ナノファイバー不織布を得た。これを直径4.7cmの円形に切断したもの5枚を重ねて円形のフィルタカラムに白血球(5700個/μリットル)を含む牛血を2mlリットル/分の流速で通液したところ、圧力損失が100mmHgに達するまでの時間は100分間であり、その時の顆粒球除去率は99%以上、リンパ球除去率は60%と炎症性の白血球である顆粒球を選択できるものであった。これは、ナノファイバー同士の隙間による効果であると考えられる。

【0138】

実施例23

実施例22で作製したナノファイバー不織布0.5gをオートクレーブで滅菌し、15mlリットルのエンドトキシンを含む牛血清で吸着能力の評価(37℃、2時間)をしたところエンドトキシン濃度LPSが10.0ng/mlリットルから1.5ng/mlリットルまで減少しており、優れた吸着能力を示した。これはナイロンナノファイバーは活性表面が通常のナイロン纖維に比べるかに多いため、アミノ末端が通常よりもはるかに多く存在しているためと考えられる。

【0139】

実施例23

実施例13と同様のポリマーの組み合わせで、図18の装置を用いてスパンボンド不織布を得た。この時、2軸押し出し機23での溶融温度は225℃、紡糸温度は230℃、口金面温度は217℃とした。また、口金は実施例1で用いたものと同スペック、単孔吐出量は0.8g／分、口金下面から冷却開始までの距離は12cmとした。

【0140】

得られたポリマーアロイ不織布を60℃の温水で2時間処理することにより、热水可溶性ポリマーを99%以上溶解除去し、PLAナノファイバーからなる不織布を得た。このナノファイバー単糸直径の数平均は50nm (2×10^{-5} d tex)、纖度比率の98%以上が単糸纖度 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d tex の範囲に在り、ナノファイバーの単糸直径が45～74nmの範囲にあるものの纖度比率が70%であった。

【0141】

【発明の効果】

本発明の単糸纖度ばらつきの小さなナノファイバー集合体により、これまでにない風合いの布帛や高性能研磨布を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1のナイロンナノファイバーの集合体纖維横断面を示すTEM写真である。

【図2】実施例1のポリマーアロイ纖維の横断面を示すTEM写真である。

【図3】実施例1のナノファイバー集合体の纖維側面の状態を示すSEM写真である。

【図4】実施例1のナノファイバー集合体の纖維側面の状態を示す光学顕微鏡写真である。

【図5】実施例1のナノファイバーの単糸纖度ばらつきをあらわす図である。

【図6】実施例1のナノファイバーの単糸纖度ばらつきをあらわす図である。

【図7】比較例4の超極細糸の単糸纖度ばらつきをあらわす図である。

【図8】比較例4の超極細糸の単糸纖度ばらつきをあらわす図である。

【図9】比較例5の超極細糸の単糸纖度ばらつきをあらわす図である。

【図10】比較例5の超極細糸の単糸纖度ばらつきをあらわす図である。

【図11】実施例1の可逆的水膨潤性を示す図である。

【図12】紡糸機を示す図である。

【図13】口金を示す図である。

【図14】延伸機を示す図である。

【図15】紡糸機を示す図である。

【図16】紡糸機を示す図である。

【図17】紡糸機を示す図である。

【図18】スパンボンド紡糸装置を示す図である。

【符号の説明】

- 1 : ホッパー
- 2 : 溶融部
- 3 : スピンブロック
- 4 : 紡糸パック
- 5 : 口金
- 6 : チムニー
- 7 : 糸条
- 8 : 集束給油ガイド
- 9 : 第1引き取りローラー
- 10 : 第2引き取りローラー
- 11 : 巻き取り糸
- 12 : 計量部
- 13 : 吐出孔長
- 14 : 吐出孔径
- 15 : 未延伸糸
- 16 : フィードローラー
- 17 : 第1ホットローラー
- 18 : 第2ホットローラー

19：第3ローラー（室温）

20：延伸糸

21：1軸押出混練機

22：静止混練器

23：2軸押出混練機

24：チップ計量装置

25：イジェクター

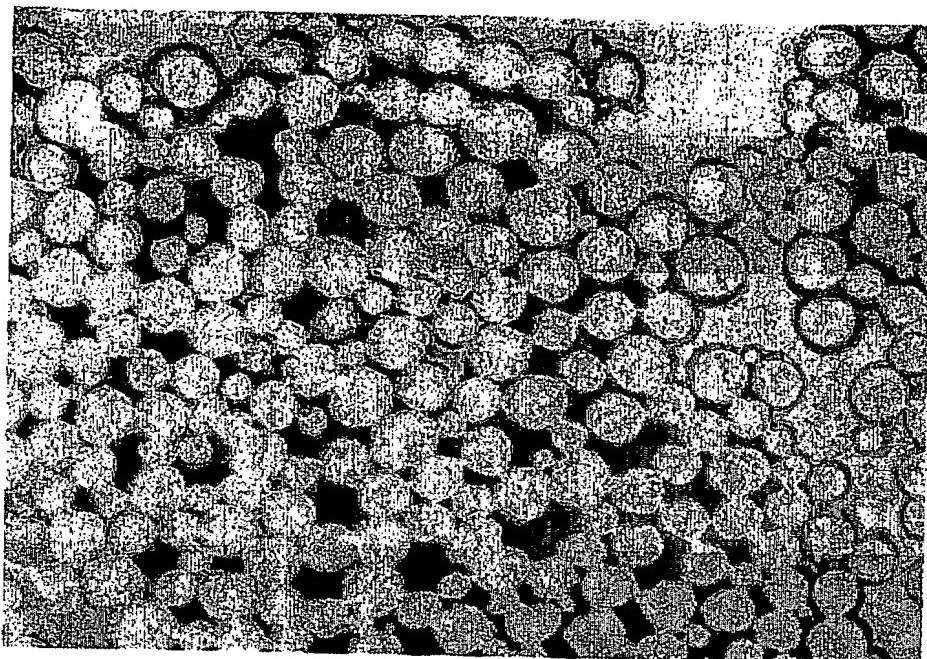
26：開纖板

27：開纖糸条

28：捕集装置

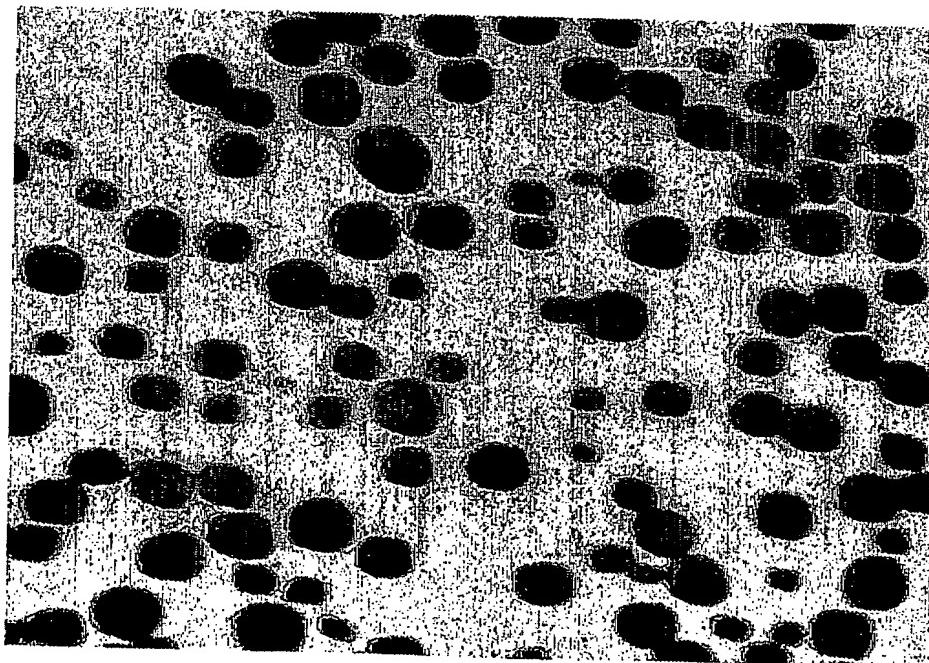
【書類名】 図面

【図1】



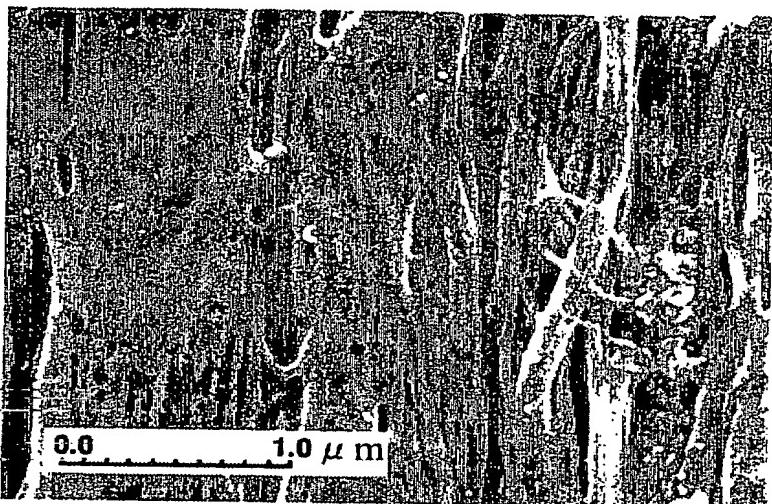
— 100nm

【図2】

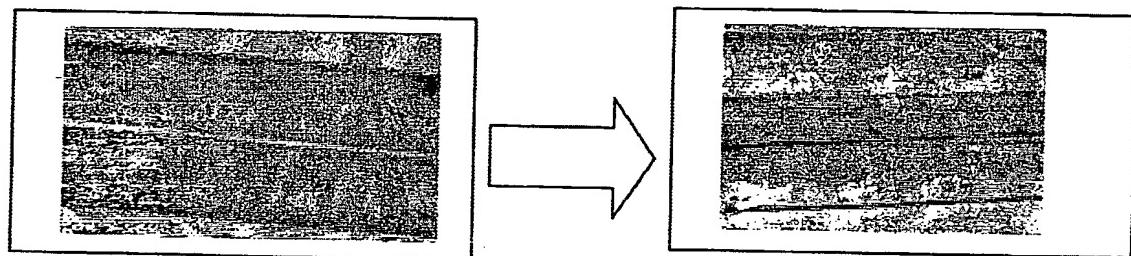


— 100nm

【図3】



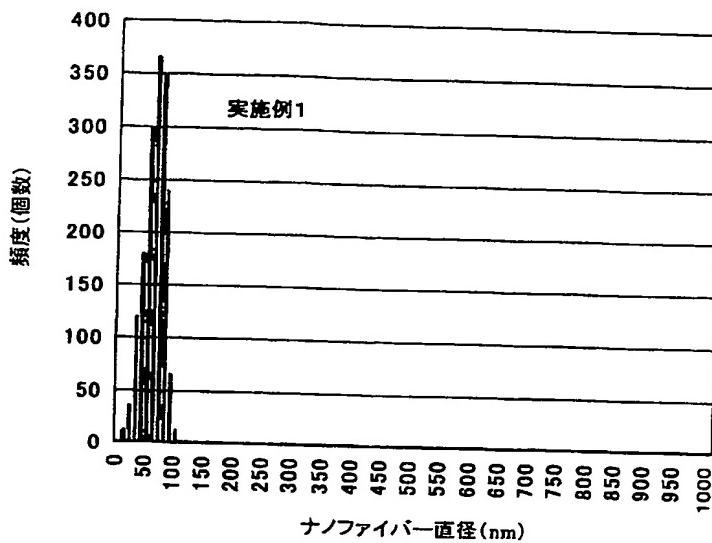
【図4】



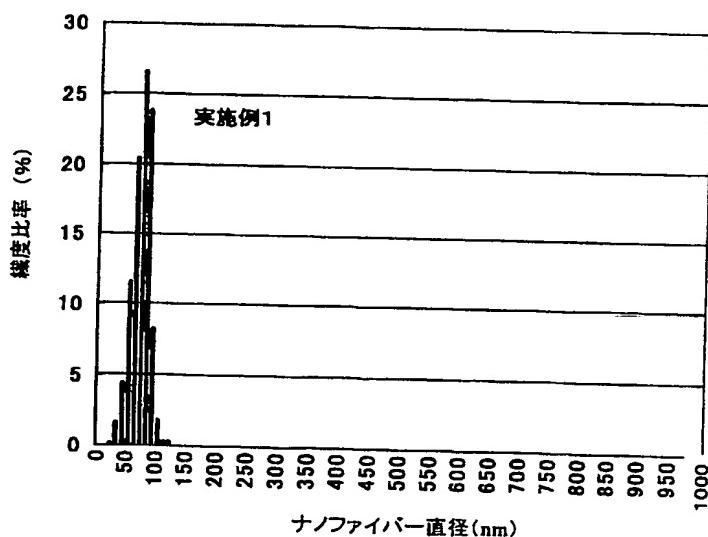
ポリマーアロイ繊維
(未処理)

ナノファイバー集合体
(アルカリ処理後)

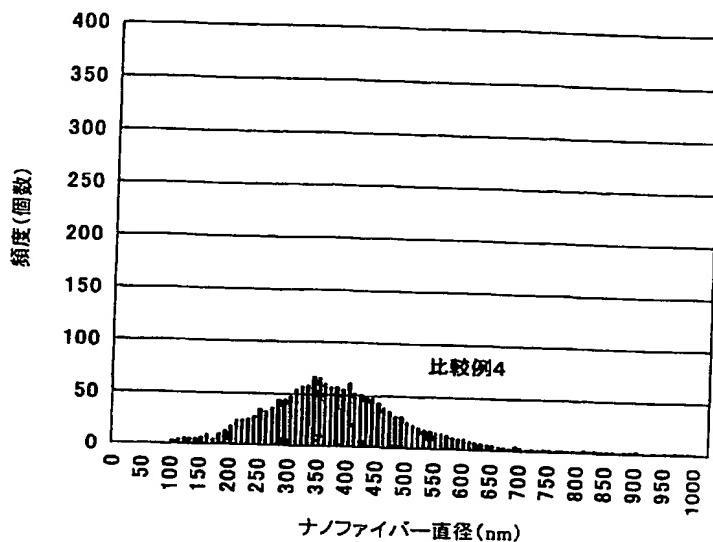
【図 5】



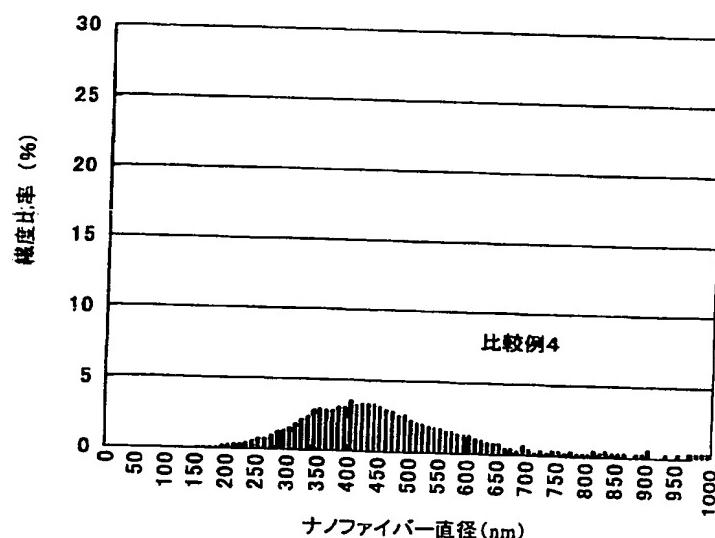
【図 6】



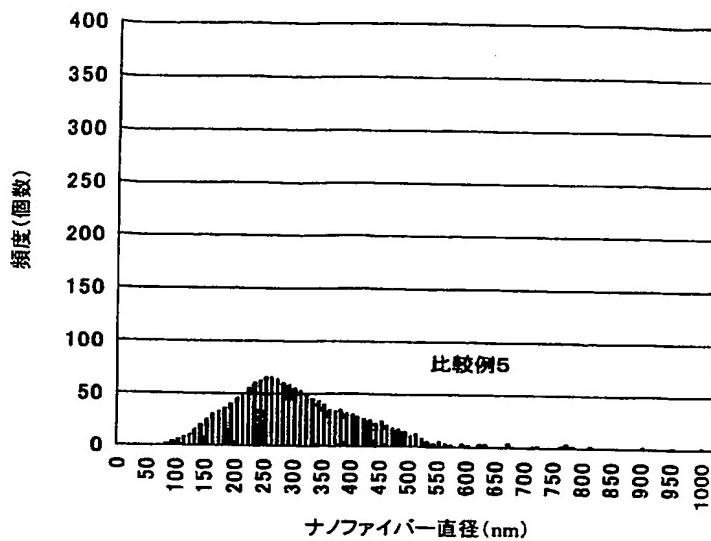
【図7】



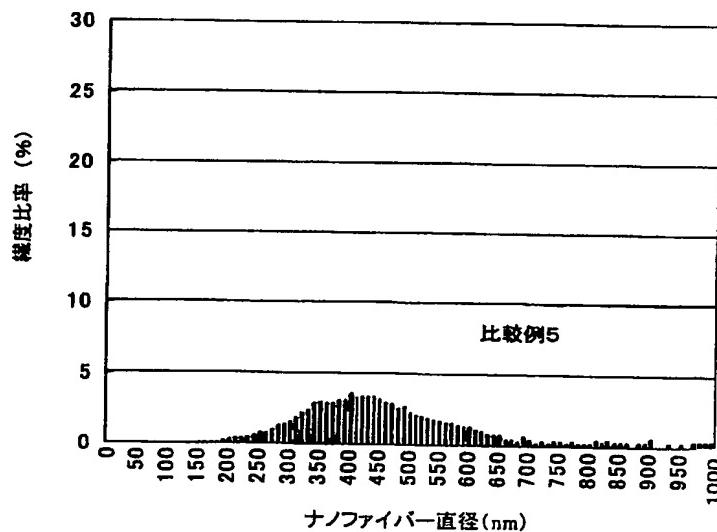
【図8】



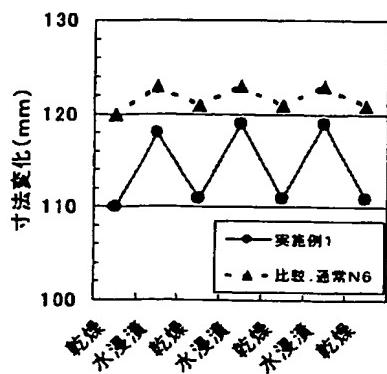
【図 9】



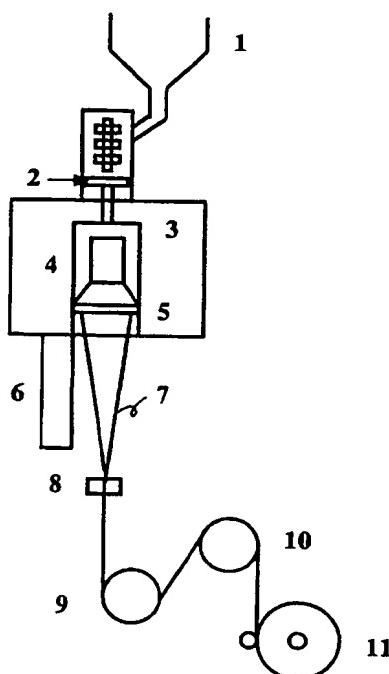
【図 10】



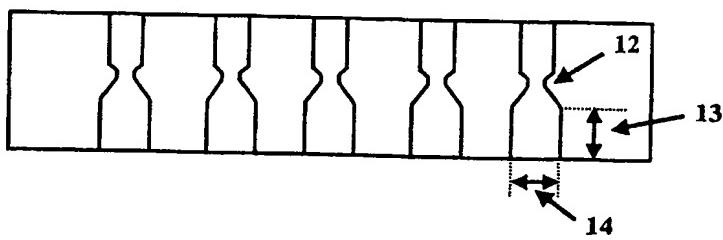
【図11】



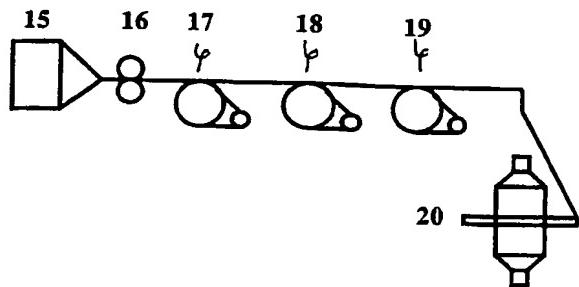
【図12】



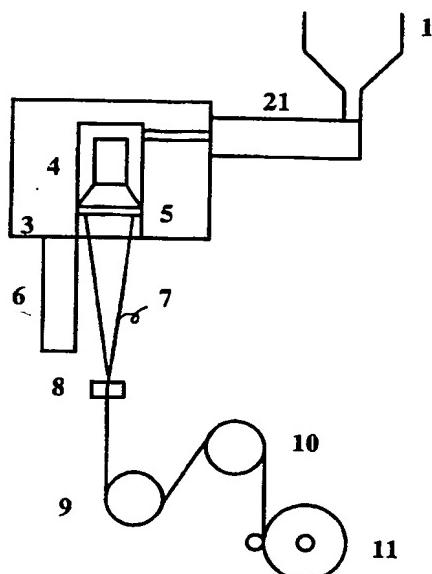
【図13】



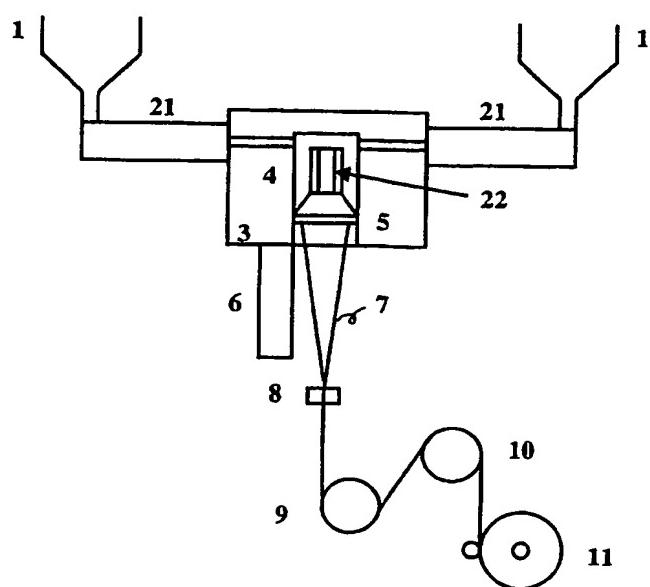
【図14】



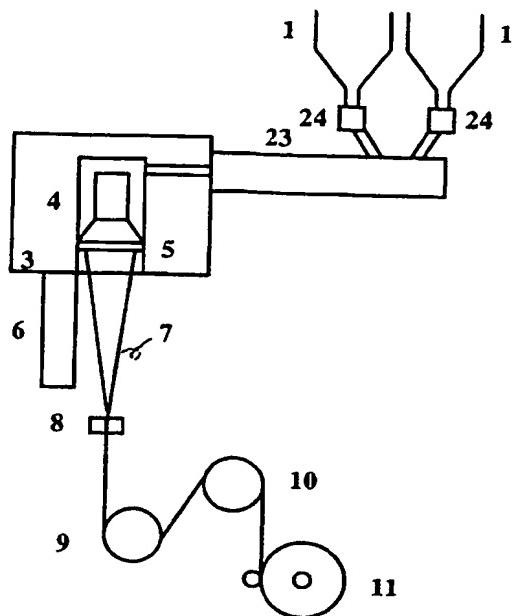
【図15】



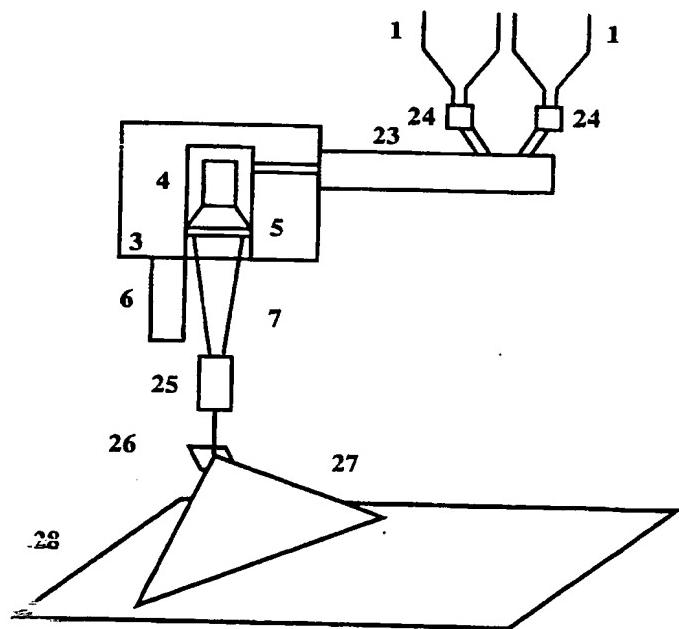
【図16】



【図17】



【図18】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】本発明は、従来には無かった単糸纖度ばらつきの小さなナノファイバー集合体を提供するものである。

【解決手段】数平均による単糸纖度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d tex であり、纖度比率の 60 % 以上が単糸纖度 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d tex の範囲であり、かつ長纖維および／または紡績糸形状となっているナノファイバー集合体および数平均による単糸纖度が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d tex であり、纖度比率の 60 % 以上が単糸纖度 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ d tex の範囲である重縮合系ポリマーからなるナノファイバー集合体。

【選択図】図 1

特願 2002-308048

出願人履歴情報

識別番号 [000003159]

1. 変更年月日 1990年 8月29日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
氏 名 東レ株式会社
2. 変更年月日 2002年10月25日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
氏 名 東レ株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.